

Mastergradsoppgave i
Materialer, Energi og
Nanoteknologi -
Materialfysikk

Kristoffer Robin Haug

Fotoluminescerende materialer til forbedring av solceller

En studie av Alq_3 og nanopartikler av
 CdSe

Omfang: 60 studiepoeng

FYSISK INSTITUTT

Det matematisk-naturvitenskapelige
fakultet

UNIVERSITETET I OSLO

15. september /2009



Forord

Oppgaven ble utført ved Senter for Materialvitenskap og Nanoteknologi (SMN) ved Universitetet i Oslo (UiO) i perioden fra januar 2008 til september 2009. Mesteparten av det praktiske arbeidet fant sted ved Seksjon B ved Kjemisk Institutt på Blindern og MiNaLab i Forskningsparken.

Jeg vil først og fremst takke mine veiledere, hovedveileder professor Terje Finstad og medveiledere førsteamanuensis Ola Nilsen og professor Poul Norby, for all hjelp og støtte i arbeidet med oppgaven. Deres veiledning har gitt meg anledning til å betrakte problemstillinger både fra et fysisk og kjemisk perspektiv, og det setter jeg veldig pris på.

Jeg vil også rette en stor takk til Heidi Østbye Nielsen og Mari Endresen Alnes for tilbakemeldinger underveis i skriveprosessen, Karina Barnholt Klepper for masse hjelp til tolkning av IR-data og AFM-resultater, Ole Bjørn Karlsen for hjelp med alt fra stereomikroskopi til ampulleforsegling, Agnieszka Gorzkowska-Sobas for hjelp til analyse av XPS-data og ikke minst Augustinas Galeckas for hjelp til og diskusjoner rundt målinger av fotoluminescens. I tillegg ønsker jeg å takke Oddvar Dyrlye for hjelp med AFM, Anders Werner Bredvei Skilbred og Jonathan Marc Polfus for hjelp til SEM, Martin Fleissner Sunding for hjelp med XPS, og sist men ikke minst Anette Eleonora Gunnæs og Øystein Prytz for å utføre TEM-undersøkelser på de lite samarbeidsvillige nanopartiklene mine.

Per-Anders Hansen fortjener en spesiell takk for fantastisk hjelp, støtte og vennskap. Jeg vil også takke familien min for all støtte og inspirasjon.

Takk til alle på kontoret for alle sosiale-, faglige- og bevissthetsutvidende diskusjoner vi har hatt disse to årene; Knut Bjarne Gandrud, Jon E. Bratvold og spesielt Erik Østreng for også å hjelpe med tolkning av XRD-resultater. Resten av forskningsgruppen og avdelingen takkes for gode diskusjoner og tilbakemelding. MENA studentene takkes for et fantastisk sosialt miljø. Slegt og venner takkes for interesse for-, og forbausende god forståelse av oppgaven.

Kristoffer Robin Haug
(Universitetet i Oslo, september 2009)

Sammendrag

Målet med dette arbeidet har vært å undersøke tynne filmer av tris(quinolin-8-olato)aluminium(III) (Alq_3) og nanopartikler av CdSe til bruk som fotoluminescensmaterialer på solceller. Disse materialene utviser lovende egenskaper som kan bidra til å øke effektiviteten av konvensjonelle solceller ved å tilpasse sollyset slik at det blir mer optimalt for solcellen å ta det opp. Dette er en av de første studiene av Alq_3 deponert ved ALD-teknikken da deponering av molekylære forbindelser med ALD-teknikken ikke er tidligere rapportert utenfor denne forskningsgruppen.

Alq_3 ble demonstrert deponert på silisiumsubstrater med ALD-utstyr ved 85 °C. Produktet agglomerer, og graden av agglomerering er avhengig av hvor raskt produktet kjøles ned etter deponering. Den deponerte filmen viser egenskaper forenelig med facial isomer. Denne regnes som tilhørende høytemperaturfasene og syntetiseres vanligvis ved temperaturer over 380 °C. Isomeren har blitt vist å transformere til meridional ved kontakt med fuktig luft.

Det vises at degraderingen av fotoluminescensen til Alq_3 -filmene over tid er avhengig av H_2O i atmosfæren og følger eksponentielt henfall. Trimetylaluminium har blitt vist å etse Alq_3 -filmen, og på bakgrunn av dette har det blitt foreslått en mulig vekstmekanisme for dannelsen av Alq_3 . Det ble deponert Al_2O_3 på Alq_3 -filmer og demonstrert at Al_2O_3 -filmene sprekker opp grunnet stress og agglomerater av Alq_3 . Denne metoden egner seg dermed ikke til innkapsling av Alq_3 til bruk på solceller under de betingelser som ble brukt i oppgaven.

CdSe-nanopartikler ble deponert på silisiumsubstrater via pådrypning og rotasjonsbelegning og dekket med Al_2O_3 deponert ved ALD-teknikken. Ved å redusere mengden surfaktanter rundt partiklene var det mulig å dekke dem med uniforme Al_2O_3 -filmer. Det ble vist endrede optiske egenskaper til CdSe-nanopartikler ved fjerning av løsemiddel, fjerning av surfaktant og rotasjonsbelegning. Fjerning av løsemiddel gir et blåskift av luminescensen da det gir med definert kvanteinnesperringen, mens fjerning av surfaktanter fører et rødsift som demper denne effekten, da partiklene agglomerer og kvanteinnesperringen blir mindre definert av dette. Rotasjonsbelegning gir et svakt rødsift av luminescensen. Belysning av CdSe-nanopartikler med UV-laser fører til en fotooksidasjon som senker halvlederpartikkelens effektive diameter og gir blåskiftet luminescens.

Innholdsfortegnelse

1	Forkortelser brukt i oppgaven	1
1.1	Omregningsformler	1
2	Bakgrunn.....	3
2.1	Definisjon av oppgaven.....	3
2.2	Motivasjon for oppgaven	3
2.2.1	Behovet for utnyttelse av direkte solenergi.....	3
2.2.2	Forbedringer av solceller.....	4
2.3	Introduksjon til materialene valgt i oppgaven.....	7
2.3.1	Alq_3	7
2.3.2	$CdSe$ -nanopartikler	8
2.3.3	Al_2O_3	8
2.4	Fotoluminescens	9
2.4.1	Fotoluminescens i molekyler	9
2.4.2	Fotoluminescens i halvledere	11
2.5	Tidligere arbeider	12
2.5.1	Alq_3	13
2.5.2	$CdSe$ -nanopartikler	21
3	Metoder	23
3.1	Syntese av tynne filmer med ALD	23
3.1.1	Atomlagsdeponering, ALD	23
Addisjonsreaksjoner		27
Substitusjonsreaksjon		27
Dekomponeringsreaksjoner		28
3.2	Deponering av nanopartikler på substrater.....	32
3.2.1	Pådrypning.....	32
3.2.2	Rotasjonsbelegning	33
3.3	Karakterisering av vekstparametre og tykkelse.....	34
3.3.1	Kvartskrystallanalyse, QCM	34
3.3.2	Røntgenreflektometri, XRR.....	37
3.3.3	Ellipsometri	39
3.4	Spektroskopi og diffraksjonsteknikker.....	41
3.4.1	Fotoluminescensspektroskopi.....	41
3.4.2	UV-VIS spektroskopi	43
3.4.3	FT-IR transmisjonsspektroskopi.....	45
3.4.4	Energidispersiv røntgenspektroskopi, EDS.....	46
3.4.5	Røntgenfotonelektron-spektroskopi, XPS	47
3.4.6	Røntgendiffraksjon, XRD	48
3.5	Mikroskopi	50
3.5.1	Atomkraftmikroskopi, AFM.....	50
3.5.2	Skanningselektronmikroskopi, SEM.....	52

3.5.3	Transmisjonselektronmikroskopi, TEM.....	53
3.5.4	Stereomikroskopi (Reflektanslysmikroskopi).....	55
4	Eksperimentelt arbeid.....	57
4.1	Syntese av tynne filmer med ALD	57
4.1.1	ALD-reaktoren	57
4.1.2	Forløpere.....	59
4.1.3	Substrater	60
4.2	Behandling av nanopartikler	60
4.2.1	Ultralydbad	61
4.2.2	Sentrifugering.....	61
4.2.3	Deponering på substrater.....	61
4.2.4	Undersøkelser av stabilitet mot H ₂ O ved 85 °C	62
4.3	Instrumenter brukt til karakterisering.....	62
4.3.1	Karakterisering av vekstparametere og tykkelse.....	62
4.3.2	Spektroskopi- og diffraksjonsteknikker.....	63
4.3.3	Mikroskopi.....	65
5	Resultater	67
5.1	Syntese og karakterisering av tynne filmer av Al ₂ O ₃ og Alq ₃	67
5.1.1	Syntese av tynne filmer av Al ₂ O ₃	67
5.1.2	Syntese av tynne filmer av Alq ₃	69
5.1.3	Syntese av tynne filmer av Alq ₃ inkorporert i Al ₂ O ₃	73
5.1.4	Karakterisering av Al ₂ O ₃	74
5.1.5	Karakterisering av Alq ₃	76
5.1.6	Karakterisering av Alq ₃ inkorporert i Al ₂ O ₃	95
5.1.7	Uregelmessig Al ₂ O ₃	107
5.2	Karakterisering av CdSe-nanopartikler og inkorporering i Al ₂ O ₃ -tynnfilm	114
5.2.1	Karakterisering av CdSe-nanopartikler	114
5.2.2	Karakterisering av CdSe-nanopartikler inkorporert i Al ₂ O ₃	119
6	Diskusjon.....	123
6.1	Karakterisering av Alq ₃	123
6.1.1	Parametere for deponering av Alq ₃	123
6.1.2	Etterreaksjoner av Alq ₃	124
6.1.3	Diskusjon om vekstmekanismen til Alq ₃	125
6.1.4	Undersøkelse av reaksjon mellom Alq ₃ og H ₂ O med in-situ QCM.....	127
6.1.5	Fotoluminescens og degradering	127
6.2	Karakterisering av Alq ₃ inkorporert i Al ₂ O ₃	129
6.2.1	Fotoluminescens og degradering	129
6.2.2	Topografi.....	130
6.3	Uregelmessig Al ₂ O ₃	131
6.3.1	Fotoluminescens.....	132
6.3.2	Topografi.....	134
6.4	Karakterisering av CdSe-nanopartikler og inkorporering i Al ₂ O ₃ -tynnfilm	134
6.4.1	Fotoluminescens.....	134
6.4.2	Inkorporering i Al ₂ O ₃	136
7	Konklusjon.....	139

8	Videre arbeider.....	141
9	Referanser	143

1 Forkortelser brukt i oppgaven

AFM:	<i>Atomic Force Microscope</i> (Atomkraftmikroskop)
ALCVD:	<i>Atomic Layer Chemical Vapor Deposition</i>
ALD:	<i>Atomic Layer Deposition</i>
Alq3:	Tris(quinolin-8-olato)aluminium(III)
CCD:	<i>charge-coupled device</i>
FT-IR:	Fouriertransformert infrared spektroskopi
GI-XRD:	<i>Grazing Incident X-Ray Diffraction</i>
HOMO:	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
Hq:	8-hydroksyquinolin
<i>In-situ</i> :	Lat. "På stedet", betyr her analyseeksperimenter gjort under deponering
LUMO:	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MiNaLab:	Mikro- og Nanoteknologilaboratoriet ved Universitetet i Oslo
OLED:	<i>Organic Light Emitting Diode</i>
Rpm:	Rotasjoner per minutt
SEM:	Skanningelektronmikroskop
SMN:	Senter for Materialvitenskap og Nanoteknologi
SOL:	<i>Solid On Liquid</i> , dispergerte partikler i en væske/løsning.
TEM:	Transmisjonselektronmikroskop
TMA:	Trimetylaluminium
UiO:	Universitetet i Oslo
UV:	<i>Ultra Violet</i> (ultrafiolett)
XRD:	<i>X-Ray Diffraction</i> (Røntgendiffraksjon)
XRR:	Røntgenreflektometri

1.1 Omregningsformler

Energi fra bølgelengde:
$$E = hc/\lambda \approx \frac{1240 \text{ nm/eV}}{\lambda}$$

Bølgetall fra bølgelengde:
$$\tilde{\nu} = 1/\lambda$$

2 Bakgrunn

2.1 Definisjon av oppgaven

Målet med denne oppgaven er å undersøke vekst og inkorporering av fotoluminescerende materialer for solcelleformål. Dette skal gjøres gjennom studie av vekst av tynne filmer av Alq_3 samt innkapsling av denne i Al_2O_3 . I tillegg studeres innkapsling av nanopartikler av CdSe i Al_2O_3 . Fotoluminescensmaterialer inngår ikke i selve solcellen, men kan deponeres oppå for å modifisere solspekteret før lyset treffer cellen for å oppnå økt effekt.

Deponering av molekulære forbindelser med ALD-teknikken er ikke tidligere rapportert utenfor denne forskningsgruppen. Dette vil være en av de første studiene av Alq_3 deponert ved ALD-teknikken.

Målet med denne oppgaven er begrenset til det følgende:

- Deponere Alq_3 egnet til fotoluminescens med ALD-teknikken.
- Deponere CdSe nanopartikler på substrater ved pådrypning og rotasjonsbelegning.
- Dekke de fotoluminescerende materialene med Al_2O_3 deponert med ALD-teknikken.
- Karakterisere materialene i alle trinn for å vurdere hvor godt de egner seg som fotoluminescensmaterialer til bruk på solceller, særlig med tanke på stabilitet i luft.

2.2 Motivasjon for oppgaven

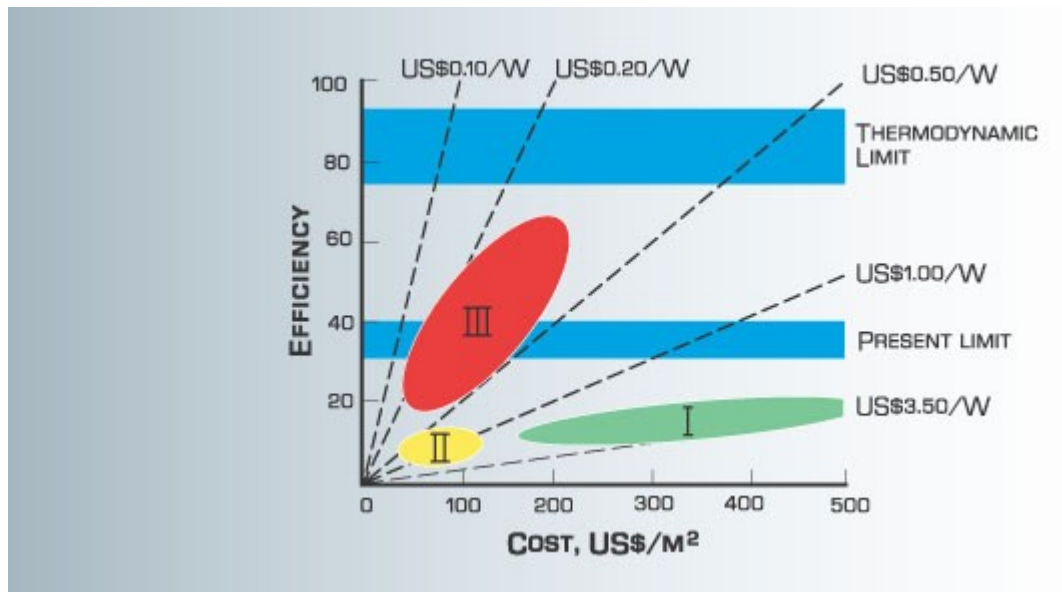
2.2.1 Behovet for utnyttelse av direkte solenergi

Verden er i dag i startfasen av en alvorlig energikrise, en situasjon som ytterligere forverres av at nåtidens mest populære energikilder som olje og kull bidrar kraftig til drivhuseffekten [1-3]. Disse burde fornuftsmessig sett ha vært faset ut for tretti år siden, da man først ble bevisste på den globale oppvarmingen [4]. Ettersom alternativer som fusjonsenergi ikke vil kunne bidra før mange år frem i tid og mange av politiske årsaker ikke ønsker å benytte seg av fusjonsenergi, står man i utgangspunktet kun igjen med de fornybare energikildene [5, 6]. Den eneste av disse som kan dekke verdens totale energibehov er direkte solenergi [7]. Derfor er det viktig å gjøre direkte solenergi så billig og effektiv som mulig. De vanligste måtene å utnytte direkte solenergi på er ved bruk av fotovoltaiske celler og solfangere. Fordelen med

fotovoltaiske celler er at man får energien direkte ut som strøm, i motsetning til solfangere som kun gir varme, eller som må inngå i et større kraftverk for å gi elektrisk energi.

2.2.2 Forbedringer av solceller

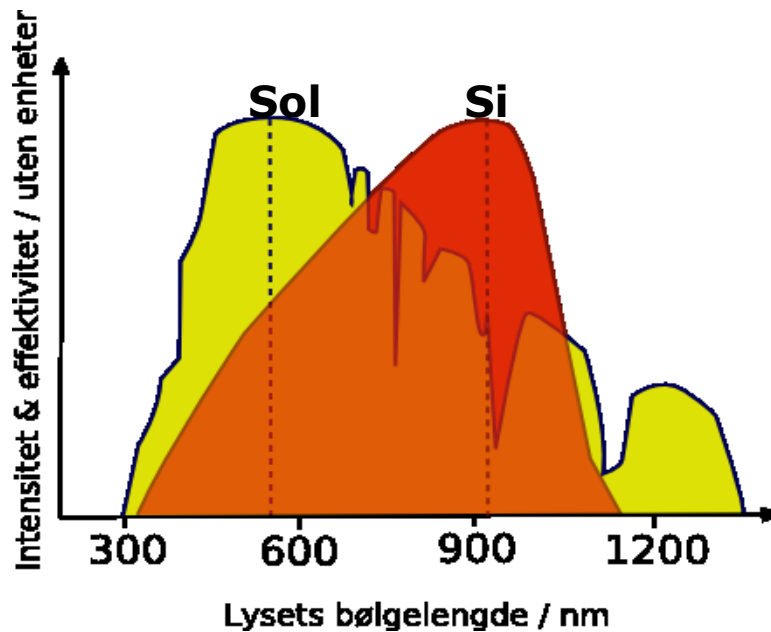
Konseptet med å konvertere lys til strøm ble introdusert med Edmond Becquerels oppdagelse av den fotovoltaiske effekten i 1839 [8]. Imidlertid skulle det gå over 100 år før den første kommersielt lovende solcellen ble funnet opp av forskere ved Bell Labs i 1954 [9]. Deres krystallinske silisiumcelle hadde en konverteringseffektivitet på om lag 4 % og satte i gang en utvikling som etter hvert har ført til silisiumceller med nesten 25 % effektivitet. Til sammenligning har dagens kommersielle solcellemoduler med silisium typisk en effektivitet på 14-17 %. Det teoretiske maksimum for en celle med en enkelt pn-overgang er på ca. 31 % basert på beregninger utført av Shockley og Queisser i 1961 [10]. Silisium er imidlertid ikke det mest effektive materialet å lage en solcelle av ettersom det har et indirekte båndgap. Det er verdt å merke seg at den teoretiske grensen funnet av Shockley og Queisser kun gjelder en konvensjonelt utformet solcelle med en enkelt pn-overgang. Det har derfor blitt utformet en rekke konsepter for hvordan denne grensen kan overvinnes. Dette kalles ofte tredjegerasjonssolceller, for å skille disse fra tynnfilmceller (andregenerasjon) og tradisjonelle, krystallinske silisiumceller (førstegenerasjon). Figur 2.1 er en populær fremstilling av de forskjellige teknologienes konverteringseffektivitet plottet mot produksjonskostnad per areal. Dette er kun en illustrasjon av hvordan man regner med at teknologiene kommer til å arte seg idet de blir like modne som førstegenerasjonsceller. Foreløpig er de fleste andre- og særlig tredjegerasjonscellene som er laget både dyrere og mindre effektive enn slik det fremkommer av figuren. Det er også mulig å tenke seg en langt mer gradert overgang mellom de forskjellige teknologiene enn de store avstandene i diagrammet skulle tilsi.



Figur 2.1: Effektivitet og beregnede kostnader for første-, andre- og tredjegerasjons solceller [11].

Hovedgrunnen til at celler med en enkelt pn-overgang (slik som tradisjonelle silisiumceller) er så lite effektive er fordi de ikke kan utnytte effektivt fotoner med høyere eller lavere energi enn båndgapet i materialet (se Figur 2.2). Fotoner med lavere energi går simpelthen rett igjennom uten å bli tatt opp. Fotoner med høyere energi blir tatt opp, men gir fra seg overskuddsenergien i form av varme og kaster dermed bort energi som kunne ha blitt til strøm. Fotoner som har så høy energi (365 nm) at de treffer det direkte båndgapet til silisium på 3,4 eV blir absorbert så nære overflaten av solcellen at det resulterende elektron-hull-paret rekombinerer lenge før det kan nå depleksjonssonen¹, og bidrar derfor ikke til strøm i det hele tatt.

¹ Depleksjonssonen er den virksomme delen av solcellen, der elektroner og hull blir separert for å kunne lage strøm.



Figur 2.2: Fordelingen av intensitet av sollys som treffer jorden (gult) sammenlignet med hvor effektivt silisium omdanner lyset til strøm (rødt), begge plottet mot bølgelengde. (Eg dir = 3,4 eV = 365 nm)

Det finnes flere alternativer for å omgå problemet med at solens utsendte spekter ikke passer overens med absorpsjonsspekteret til silisium eller andre kjente halvledere.

En fremgangsmåte vil være å tilpasse solcellens absorpsjon mest mulig til solspekteret. Dette kan gjøres ved å konstruere multilagsceller der solcellen består av flere halvledere som sammen fanger inn større deler av sollyset. Det kan også gjøres med tandemceller, som består av flere forskjellige solceller oppå hverandre, men elektrisk isolert fra hverandre, for å oppnå den samme effekten. Ulempen er at disse løsningene fører til en komplisert oppbygning av solcellen, hvilket gjør den dyrere å produsere. Bedre utnyttelse av spekteret kan også oppnås ved at de høyenergetiske fotonene genererer to eller flere elektron-hull-par, i motsetning til å bare generere ett og kaste bort overskuddsenergien. Problemet er at levetiden til disse elektron-hull-parene er veldig kort da de rekombinerer raskt ved interaksjon med gittervibrasjoner (fononer) [12].

En annen fremgangsmåte vil være å tilpasse solspekteret til eksisterende solcellematerialer. Dette har den fordelen at man kan bruke eksisterende solcelleteknologi og dermed spare en del tid og kostnadskrevenende optimalisering da dette allerede er utført for disse.

Oppkonvertering av lys med for lang bølgelengde vil i praksis føre til at vanlige solceller vil kunne utnytte energien i halen av sollys som strekker seg ut i det infrarøde området (avkuttet i Figur 2.1). Ofte brukes ioner av sjeldne jordartsmetaller som Er^{3+} i et vertsmateriale som YF_3 eller BaCl_2 . Det forskes på billigere materialer, som organiske forbindelser, men foreløpig er de fleste materialer funnet dyre å produsere [13]. Nedkonvertering av lys, også kalt foton-splitting, er en veldig lovende teknikk for å utnytte den høyenergetiske (UV) delen av spekteret. I prinsippet går teknikken ut på at et elektron absorberer energien til lyset ved å eksiteres, for så å deeksitere i to steg, der hvert steg sender ut et foton med lav energi. Et mulig system for å oppnå en slik effekt vil være et materiale med høyt båndgap der det introduseres et båndgap midt i som elektronene kan deeksitere til på veien ned. Både systemer med nanopartikler og sjeldne jordartsmetaller i vertsmaterialer har blitt undersøkt, men det har vist seg vanskelig å finne materialer med passende båndgapsverdier [13].

Bruken av fotoluminescerende materialer oppnår en lignende effekt som nedkonverteringsmaterialene, og betegnelsen ”nedkonvertering” brukes av og til feilaktig om effekten av fotoluminescerende materialer. Prosessen består i at materialet tar opp høyenergetisk lys ved å eksitere et elektron, og taper noe av overskuddsenergien til varme². Når elektronet så deeksiteres vil det sende ut lys med lavere energi, som solcellen er i stand til å ta opp. En mer detaljert beskrivelse er gitt i kap. 2.4. Fordelen med fotoluminescens er at det er en betraktelig vanligere prosess enn fotonspittingen som skjer ved nedkonvertering, og det er dermed lettere å finne egnede materialer.

2.3 Introduksjon til materialene valgt i oppgaven

2.3.1 Alq_3

Den molekylære forbindelsen Alq_3 er kjent for både gode elektro- og fotoluminescerende egenskaper og benyttes i dag som emmitter i OLEDs³. Materialet er sårbart ovenfor fuktig luft, og det vil derfor være nødvendig å innkapsle materialet for å kunne bruke det på solceller.

² Mer presist går energien over til gittervibrasjoner i halvledere og molekylære vibrasjoner i molekyler, men resultatet blir som regel en svak temperaturøkning i materialet.

³ OLEDs, eng. *Organic Light Emitting Diodes*

Syntese av Alq_3 med ALD-teknikken er som tidligere nevnt ikke kjent å ha blitt utført utenfor denne forskningsgruppen. ALD-teknikken blir generelt sett ikke ansett å være egnet for syntese av molekulære forbindelser da teknikken i utgangspunktet baserer seg på systemer der hver syklus etterlater en funksjonell gruppe på overflaten, som den neste kan reagere med. Dette vil i utgangspunktet resultere i dannelsen av nettverkstrukturer⁴. Alq_3 er et frittstående molekyl, og filmen holdes kun sammen med van der Waals-krefter mellom molekylene. Det vil derfor være nærliggende å tro at så fort et lag Alq_3 dannes på overflaten, vil reaksjonen stoppe opp og påfølgende pulser av TMA og Hq vil kun skylle over det ferdige produktet uten å finne reaktive seter. Dette er imidlertid ikke tilfelle og en del av denne oppgaven går ut på å forsøke å belyse hvordan veksten faktisk foregår.

2.3.2 CdSe-nanopartikler

CdSe-nanopartikler har fordelaktig fotoluminescerende egenskaper, da båndgapet lett kan justeres ved å endre størrelsen på partikkelene. Partiklene er også lett tilgjengelige kommersielt og særlig de mindre har vist seg stabile i løsning. De er imidlertid giftige og sårbare for luft idet de kan fotooksidere, og må derfor kapsles inn.

2.3.3 Al_2O_3

I denne oppgaven har det blitt deponert tynne filmer av Al_2O_3 ved bruk av trimetylaluminium (TMA) og H_2O som forløpere. Al_2O_3 deponert med ALD-teknikken gir ofte svært konforme og tette overflater og vil også være ideell til formålet da den har høyt båndgap og ikke vil absorbere lys som skal benyttes av CdSe-partiklene eller Alq_3 -materialet for å effektivisere solcellen. Dette er en velkjent syntese både ved denne forskningsgruppen og generelt i ALD-miljøet, og det ble derfor ikke lagt vekt på å utforske dette systemet utover å måle vekstrater og optimalisere pulse- og rensetider. Det ble fortrinnsvis fokusert på å deponere Al_2O_3 ved 85 °C, da dette er et kompromiss mellom optimale betingelser for Al_2O_3 -vekst (som ligger noe høyere i temperatur) og hensynet til temperaturfølsomheten til henholdsvis Alq_3 -materialet og CdSe-nanopartiklene som skal dekkes av Al_2O_3 .

Det er verdt å merke seg at den ene av forløperne som benyttes er H_2O , som er kjent for å degradere Alq_3 . Al_2O_3 kan også lages med andre prosesser. Disse benytter som regel enten O_3 ,

⁴ Eksempler på dette kan være slik som Al_2O_3 eller metalorganiske rammeverk (MOFs) der metallatomer er bundet sammen med organiske ledd.

som lett vil kunne oksidere en metallorganisk forbindelse som Alq_3 , eller alkoksider som krever høy temperatur for å reagere [14]. Det er derfor blitt valgt å benytte H_2O som forløper og undersøke hvilke effekter det har på Alq_3 materialet.

2.4 Fotoluminescens

I det følgende vil det gis en kort forklaring av fotoluminescens. Fenomenet beskrives for molekyler generelt og Alq_3 spesielt, i tillegg til for halvledere generelt og nanopartikler av CdSe spesielt.

2.4.1 Fotoluminescens i molekyler

Molekyler befinner seg i forskjellige tilstander som kalles energinivåer. Fotoluminescensen gir først og fremst informasjon om de elektroniske og vibrasjonelle tilstandene i et materiale. Typisk vil det undersøkte stoffet ha en (elektronisk) grunntilstand og en (elektronisk) eksitert tilstand. Gapet mellom disse kalles HOMO-LUMO-gapet i det ikke-eksiterte tilfellet. Med elektronisk menes her at energien er knyttet til elektroner. Innen hver av disse tilstandene finnes vibrasjonelle tilstander, som kommer av vibrasjoner i molekylet.

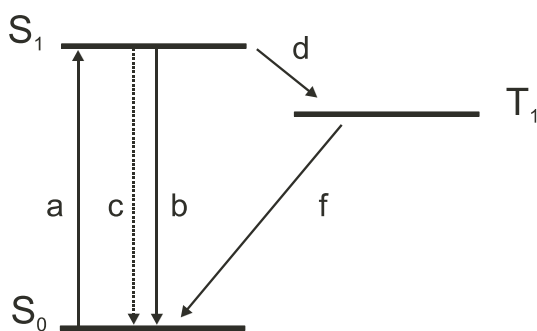
I fotoluminescensprosessen blir prøven først eksitert, ved lysabsorpsjon, fra grunntilstanden til en av de mange vibrasjonelle tilstandene knyttet til den elektroniske eksiterte tilstanden. Kollisjoner med andre molekyler gjør at det eksiterte molekylet mister vibrasjonell energi til den når den laveste vibrasjonelle tilstanden i den eksiterte elektrontilstanden. Dette er hovedårsaken til at lyset som sendes ut har lavere energi enn lyset som kommer inn i det molekylære tilfellet.

Molekylet deeksiteres så ned til en av de mange vibrasjonelle tilstandene til grunntilstanden, og sender ut overskuddsenergien i form av et foton. Ettersom molekylene i materialet vil kunne falle ned i mange forskjellige vibrasjonelle tilstander vil dette gi fotoner med tilsvarende spredning i energi, og dermed frekvens/bølgelengde/farge på fotonet. Dermed vil man kunne få informasjon om strukturen til de forskjellige vibrasjonelle tilstandene, ved å studere frekvensene og de relative intensitetene til fotonene som prøven sender ut.

I molekylære forbindelser fungerer HOMO-LUMO gapet på en tilsvarende måte som båndgapet i en halvleder, og blir ofte omtalt som ”båndgap” eller ”optisk båndgap” i litteraturen.

2.4.1.1 Fotoluminescens i Alq_3

Alq_3 fungerer hovedsakelig som singlet⁵ emitter, dvs. at den gir fra seg lys som følge av deeksitering fra en singlet-tilstand S_1 til grunntilstanden (også singlet) S_0 . Dette kalles fluorescens (se Figur 2.3, de vibrasjonelle energinivåene er for enkelhets skyld ikke tegnet inn i figuren). Den gir også fra seg noe lys ved en betraktelig lengre bølgelengde (700nm, rødt lys) som følge av deeksitering fra en triplett-tilstand⁶ T_1 til grunntilstanden S_0 . Da dette er utsendelse av et foton ved en overgang fra en tilstand med høy spinnmultiplisitet til en tilstand med lavere spinnmultiplisitet kalles dette fosforescens. Denne prosessen tar lengre tid, ofte flere millisekunder, da et elektron må snu spinnet sitt. Fluorescensen er tilnærmet umiddelbar i forhold (nanosekunder). Noen fosforescerende materialer bruker flere sekunder, minutter eller til og med timer på denne prosessen. Dette blir ansett som en uønsket effekt i tilfellet Alq_3 , da denne prosessen er går på bekostning av fluorescensen og er for lite effektiv til å kunne benyttes i seg selv.



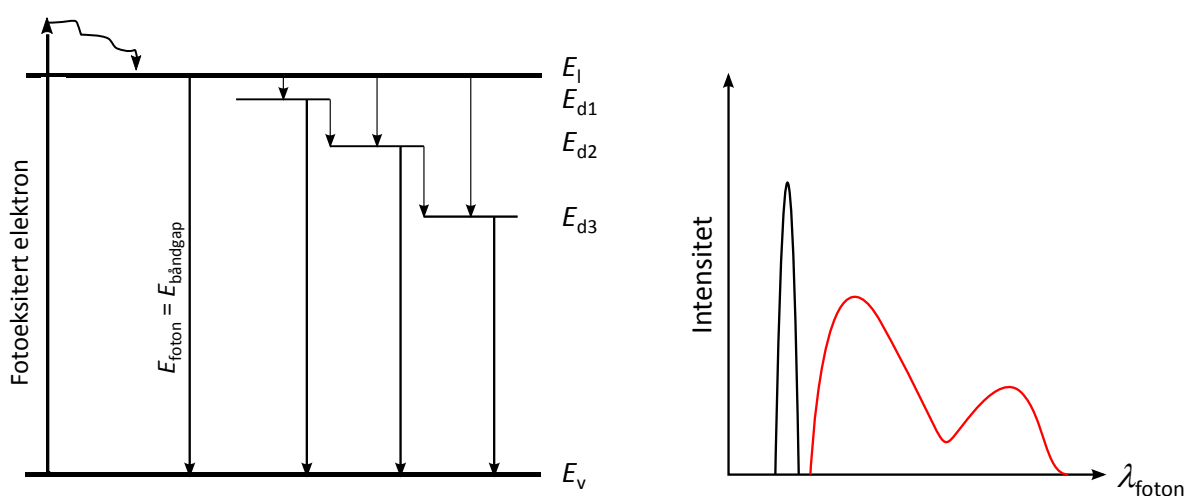
Figur 2.3: Overganger mellom elektrontilstander i Alq_3 . De vibrasjonelle tilstandene er ikke tatt med. Eksiterte elektroner fra singlet-grunntilstanden S_0 til singlet-tilstanden S_1 (a) kan enten deeksitere ved fluorescens (b) eller termisk (c) til grunntilstanden. Alternativt kan det eksiterte elektronet snu spinnets sitt og dermed sette systemet i en triplett-tilstand T_1 (d) som kan deeksitere til singlet-grunntilstanden ved fosforescens (f). [15]

⁵ En singlet er en elektronisk konfigurasjon der elektronene har motsatt rettede ("parrede") spinn, som i en kjemisk binding der elektronene er på samme energinivå, eller når det ene elektronet blir eksitert fra denne tilstanden.

⁶ En triplett er en elektronisk konfigurasjon der to elektroner har likerettete ("uparrede") spinn. De kan da ikke være i samme binding på grunn av Pauli's prinsipp, og det ene elektronet må snu spinnets sitt for å få dette til.

2.4.2 Fotoluminescens i halvledere

For halvledende materialer gjelder et lignende prinsipp som for molekyler, der elektroner eksiteres fra valensbåndet til en tilstand i ledningsbåndet og etterlater seg et hull i valensbåndet (se Figur 2.4). Elektronet vil så miste energi i form av utsending av gittervibrasjoner, såkalte fononer, idet det mister energi til det befinner seg i den laveste energitilstanden i ledningsbåndet. Dette energitapet kalles termalisering, og er hovedårsaken til at lyset som sendes ut har lavere energi enn lyset som kommer inn i halvlederen. Deretter deeksiteres elektronet og rekombinerer med et hull i ledningsbåndet under utsending av lys med lavere energi enn det som ble sent inn. Dette er et forenklet tilfelle; i utgangspunktet kan elektronet også deeksitere før det har nådd laveste energitilstand i ledningsbåndet, men termaliseringsprosessen er ofte veldig rask, så denne effekten vil som regel bare gi liten spredning i energien til det utsendte lyset. Dersom elektronet går innom mellomliggende elektroniske energitilstander på veien ned til grunntilstanden, som ofte kommer av defekter i materialet, vil det utsendte lyset ha lavere energi og følgelig lengre bølgelengde enn det lyset som ble sendt inn.



Figur 2.4: Til venstre vises energitilstandene i et typisk halvledermateriale. E_l er ledningsbåndet, E_v valensbåndet og E_{d1-3} er defekttilstander. Til høyre vises hvordan det resulterende fotoluminescensspekteret vil kunne se ut, der den første skarpe toppen vil være direkte E_l-E_v overgang i et perfekt materiale, den midterste brede toppen er E_d-E_v overganger og den siste toppen er E_l-E_d og $E_{di}-E_{dj}$ overganger.

2.4.2.1 Fotoluminescens i nanopartikler av CdSe

Da nanopartikler av halvledere ideelt sett er små og uten mange av defektene som finnes i bulk-halvledere, vil emmisjonen fra disse ofte være veldefinert og uten de ekstra toppene som kommer av disse defektene.

Luminescensen blir derimot lett påvirket av partikkelens overflate og endringer i denne, da dette utgjør en forholdsvis stor del av partikkelen. Båndgapet til halvledende nanopartikler kan justeres ved å endre størrelsen på partikkelen. Dette kommer av en kvanteeffekt som kalles kvanteinnesperring (eng. *quantum confinement*) og som grovt forenklet sett går ut på følgende: Idet elektronet eksiteres etterlater den seg en tom tilstand rundt atomet den ble eksitert fra. Denne tilstanden vil da være effektivt positivt ladd (ettersom alt var nøytralt da elektronet fortsatt var der) og kalles et hull. Tiltrekningen mellom denne ladningen, som dypest sett kommer fra atomkjernen, og elektronet fører til at elektronet vil gå i "bane" rundt hullet på samme måte som i et hydrogenatom, men med en Bohr-radius på opptil flere nanometer. Dette kalles et eksiton, og vil ha separate energinivåer for det eksiterte elektronet på lignende måte som et atom.

Når nanopartikkelen blir så liten at den begynner å nærme seg Bohr-radien til eksitonet vil dette legge begrensninger på eksitonets energinivå, som vil føre til at de eksiterte tilstandene i materialet vil effektivt flyttes til høyere energinivå i takt med at det blir færre mulige energinivåer tilgjengelig grunnet denne begrensningen. Dette gir partikkelen et høyere båndgap og vil dermed skifte fotoluminescensen fra partikkelen mot den blå enden av spekteret.

Dersom overflaten av partikkelen blir dekket av for eksempel en organisk surfaktant, vil grensen mellom nanopartikkelen og omgivelsene bli mindre skarpt definert, og eksitonet vil bli mindre innesperret (partikkelen vil elektronisk sett virke større). Dette vil gi et rødsiftet spekter idet det senker båndgapet.

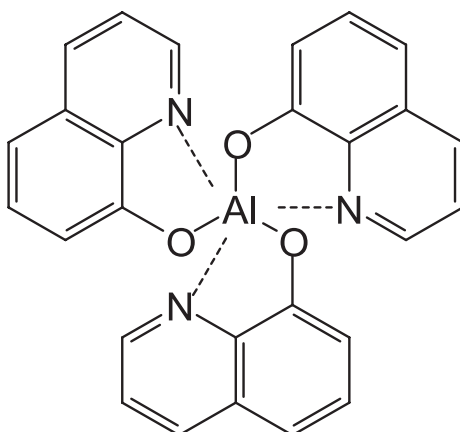
2.5 Tidligere arbeider

Dette kapittelet gir en oversikt over litteraturen som omhandler fremstilling og egenskaper til Alq₃ og CdSe-nanopartikler. Da syntesen av Alq₃ er en sentral del av oppgaven og CdSe har blitt kjøpt ferdig syntetisert, har det blitt lagt mer vekt på å beskrive egenskapene til Alq₃ og

hvordan disse avhenger av syntesebetingelsene. Det er også uenighet om hvilke faser av Alq_3 som har hvilke egenskaper⁷, og det har blitt forsøkt å frem noen forskjellige syn samtidig som det er lagt vekt på å presentere et relativt koherent bilde av det som synes å være etablert i litteraturen.

2.5.1 Alq_3

Alq_3 blir ofte utpekt som materialet som startet OLED-revolusjonen da det i 1987 ble brukt som emitter i en tynnfilm-diode som hadde en levetid på hundrevis av timer, på en tid da de fleste tilsvarende oppsett hadde en levetid på et par minutter [16]. Dette har gjort Alq_3 til gjenstand for en rekke undersøkelser av både luminescerende egenskaper, stabilitet, struktur og sammenhengen mellom disse. Det er likevel uenighet om flere



Figur 2.5: Skjematisk fremstilling av det metallorganiske stoffet Alq_3 med Al (III) som sentralatom med tre bidentate hydroxyquinolin-ligander rundt. For anledningen i facial isomer. [15]

2.5.1.1 Syntese av Alq_3 -filmer

For å syntetisere Alq_3 i pulverform er det vanlig å løse aluminiumsalter som aluminiumnitrat eller aluminiumsulfat i vann, tilsette 8-hydroxyquinolinol og justere pH til mellom 3 og 5 [17]. Alq_3 har også blitt laget ved å varme opp blandinger av aluminiumpropoksid $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ og 8-hydroxyquinolinol [18]. Filmer av Alq_3 lages som regel ved termisk sublimasjon av pulveret under vakuum og påfølgende kondensering på et substrat. Alq_3 syntetisert ved ALD-teknikken er ikke rapportert i litteraturen tidligere, og så vidt det vites er det kun Ola Nilsen ved Universitetet i Oslo som har gjort dette tidligere [19], med et patent på

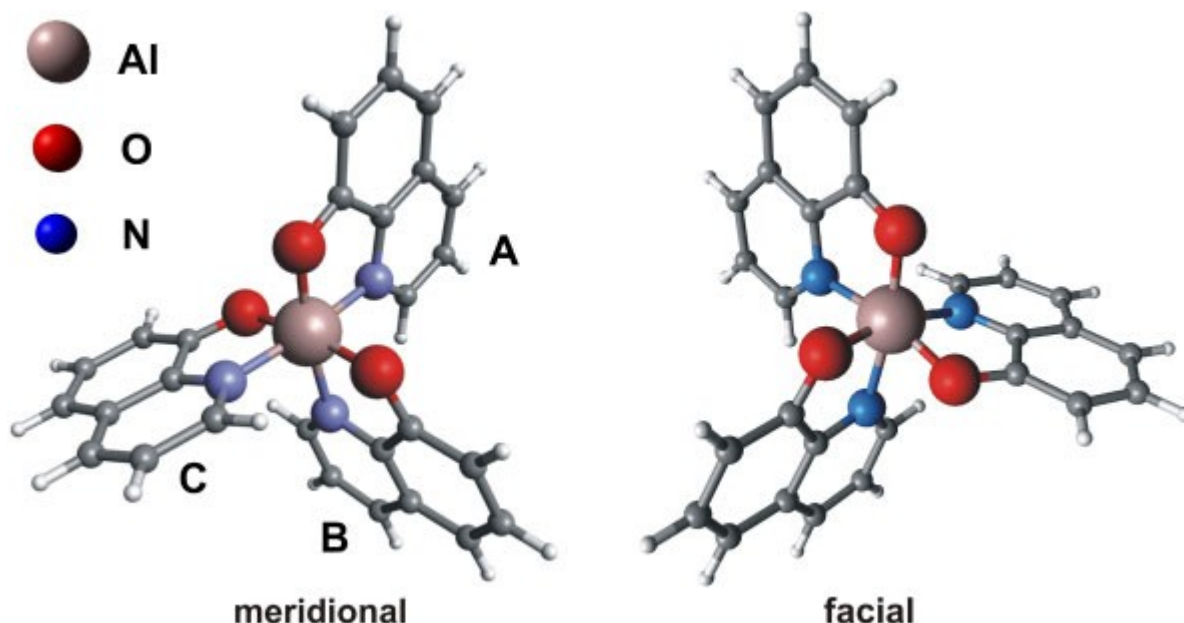
⁷ De fleste er imidlertid enige om isomerenes egenskaper.

det første reaksjonssteget i prosessen der det blir dannet et overflatelag av aluminium med quinolinligander [20].

2.5.1.2 Isomerer og krystallstrukturer av Alq₃

En artikkel av Brinkmann *et al.* i 2000 var en av de første rapportene om krystallstrukturen til Alq₃ [21]. α -, β -, og γ -fasen ble gjort rede for.

Cölle og Brütting har oppsummert sitt arbeid med Alq₃ siden 2001 i en reviewartikkel fra 2004. De fant, som de første etter Braun [22], det de hevder er høytemperaturfasen δ -fase [15]. δ -fasen er interessant da den er et hvitaktig pulver med nålelignende krystaller (i motsetning til gul eller gulgrønn slik de andre fasene er), har blåskiftet luminescensspektra, og ifølge forfatterne er den eneste faciale isomeren av Alq₃ (se Figur 2.6). Funnet ble understøttet av synkrotronrøntgenkrystallografiske målinger samt riefeld-forfining for å bestemme strukturen og sannsynliggjøre isomeren av δ -fasen. Pakkingen som ble utledet tyder på mindre grad av pi-orbitaloverlapping av hydroxyquinolin-ligandene i δ -fasen i forhold til de andre kjente fasene. Det antas at dette, i tillegg til facial isomerien er det som gir blåskiftet til δ -fasen. De benyttet også IR for å understøtte dette da målingene demonstrerte en oppsplitting av topper i den meridionale α -fasen der det ikke ble funnet i δ -fasen. Teoretiske beregninger understøtter i følge forfatterne også disse antagelsene. ²⁷Al-NMR målinger har [23] også understøttet at de er forskjellige isomerer.

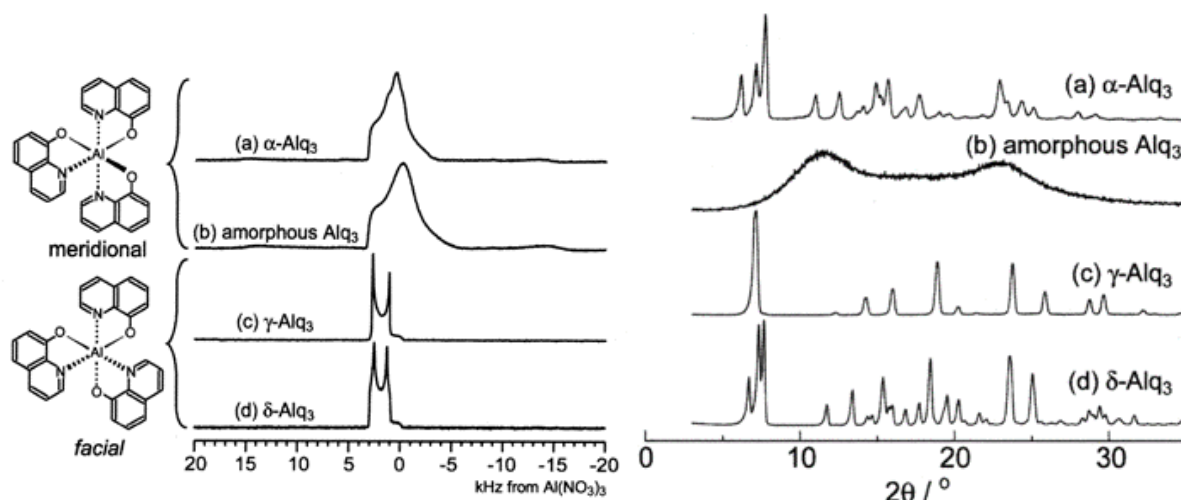


Figur 2.6: Meridional og facial isomer av Alq₃. I den meridionale isomerer følger hhv. O og N hver sin meridian rundt sentralatomet, mens i den faciale isomerer er alle O på samme side av sentralatomet. A, B og C angir hver av de tre ligandene [15].

De demonstrerte videre at materialet som oftest benyttes i OLEDs (der filmen er dannet ved sublimasjon) består fortrinnsvis av α -fase, med noe δ -fase i seg. De hevder videre at Alq₃ som benyttes i OLEDs ikke er rent amorf (slik det ofte hevdes) men at det kun virker slik ettersom den er nanokrystallinsk. Faseovergangen mellom α og δ ble bestemt til å ligge rundt 380 °C. Blandingen mellom disse fasene gav gulgrønne, platelignende krystaller. δ -fasen ble funnet til å inneholde γ -fase dersom temperaturen var nærmere 410 °C. Alq₃ smelter ved 419 °C og dekomponerer over 430 °C. Forfatterene undersøkte ikke γ -fasen nærmere annet enn å sammenligne XRD-spektra med verdier fra litteraturen, og hevdet fasen var gul og luminescerte dårlig.

Kaji *et al.* har oppsummert sine NMR og XRD undersøkelser i en artikkel fra 2007 der de nærmere inn på egenskapene til både α -, γ -, δ - og amorf fase (se Figur 2.7) [24]. Basert på ²⁷Al og ¹³C magic angle spinning (MAS) NMR eksperimenter, fant de at amorf- og α -Alq₃ har samme isomeri (meridional), og at γ og δ ikke inneholder de samme isomerer som α og amorf. De viser også at γ er facial isomer, og antar at δ også er facial selv om NMR resultatene ikke er identiske med γ -fasen. De mener at forskjellen mellom γ og δ er intermolekylær pakking, som ikke påvirker NMR resultatene til andre enn δ -fasen. Det hevdes

også at NMR-data viser at både α -og amorf- Alq_3 har lokal uorden. Videre rapporterer de at γ er en høytemperaturfase som overtar på bekostning av δ -fasen rundt 200 °C [24].



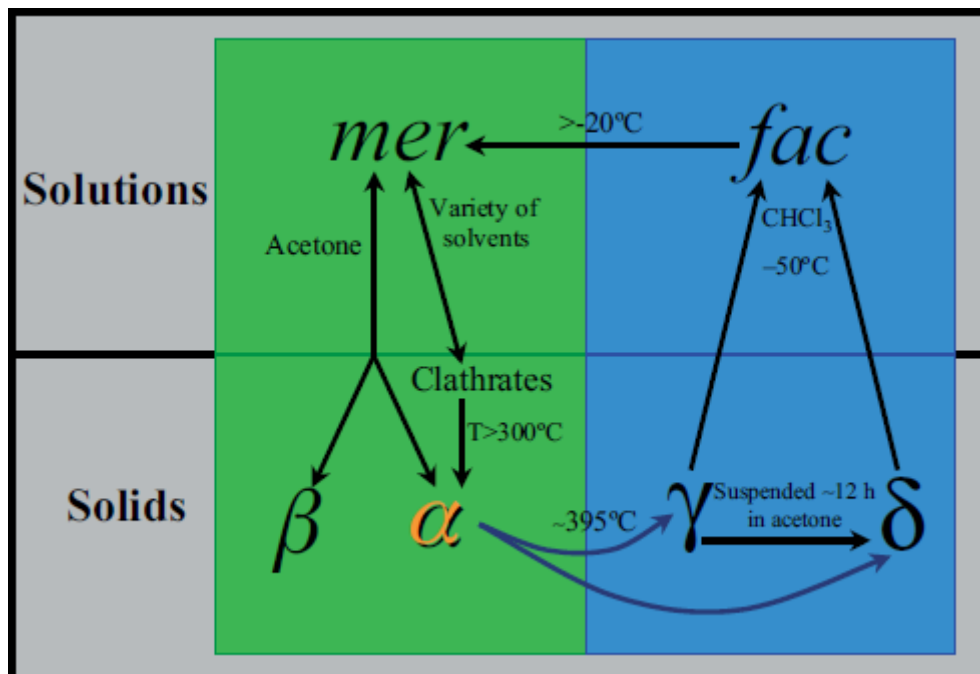
Figur 2.7: NMR-spekter (venstre) og røntgendiffraktogram (høyre) for hhv. α -, amorf, γ - og δ - Alq_3 . [24]

M. Rajeswaran *et al.* rapporterte å ha funnet en ny polymorf av Alq_3 , ϵ -fasen, i 2005 med lignende struktur og egenskaper som α -fasen [25]. De oppsummerer sine studier i en artikkel fra 2009, der de gjør rede for egenskapene til samtlige kjente faser, også β -fasen som har blitt ellers lite undersøkt [26]. De rapporterer γ - og δ -fasen som faciale isomerer og resten som meridionale. Tabell 2.1 viser rapporterte enhetscelleparametere funnet på bakgrunn fra røntgendiffraksjon. De tilhørende diffraktogrammene blir benyttet i resultatkapittelet og presenteres der (se Figur 5.13).

Tabell 2.1: Foreslåtte enhetscelleparametere for alle kjente polymorfer av Alq_3 [26]

	α - Alq_3	β - Alq_3	γ - Alq_3	δ - Alq_3	ϵ - Alq_3
Romgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{3}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	6.2455(10)	8.4433(6)	14.335(3)	6.1810(12)	13.5190(5)
b (Å)	12.8710(18)	10.2522(8)	14.335(3)	13.268(3)	15.8550(6)
c (Å)	14.739(3)	13.1711(10)	6.194(2)	14.430(3)	18.7110(8)
α (°)	69.890(6)	71.422(1)	90	66.06(3)	95.4940(19)
β (°)	89.464(5)	82.936(1)	90	88.56(3)	109.774(2)
γ (°)	82.52(2)	89.743(1)	120	84.03(3)	114.6270(16)
Volum	1102.1(4)	1071.7(2)	1102.3(4)	1075.5(4)	3296.8(2)
Z	2	2	2	2	6

Overgangen mellom fasene har blitt studert av Muccini *et al.* i en artikkel fra 2004 [27]. Figur 2.8 viser overgangen mellom faste faser (ϵ -fasen var ikke kjent på dette tidspunktet, men regnes som en lavtemperaturfase), og de tilsvarende isomerene i løsning. Den faciale isomeren ble vist å transformeres til den meridionale etter kort tid i løsning.



Figur 2.8: Overgangen mellom faste faser og de korresponderende isomerer i løsning [27]. Overgangen mellom lav- og høyttemperaturfasene er vist til å ta sted i nærheten av 395 °C.

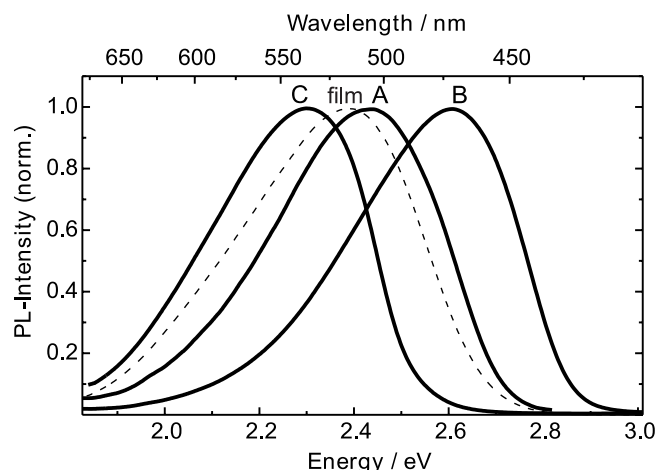
2.5.1.3 Optiske egenskaper til Alq₃

I molekulære forbindelser (som Alq₃) fungerer HOMO-LUMO gapet på en tilsvarende måte som båndgapet i en halvleder, og blir ofte omtalt som ”båndgap” eller ”optisk båndgap” i litteraturen.

Flere artikler nevner at Alq₃ har et båndgap på rundt 2.7eV. eksempelvis nevner Hamada i en artikkel fra 1997 et optisk båndgap på 2.8eV [28], mens Aziz og Popovic i 2004 hevder at Alq₃ har et båndgap på ~2.6eV [29]. Ingen av artiklene spesifiserer hvordan dette båndgapet ble fastslått.

I Cölle og Brüttings tidligere nevnte artikkel fra 2004 tar de blant annet med fotoluminescensspektra ved romtemperatur. Filmene ble syntetisert ved sublimering og ble deretter varmebehandlet ved forskjellige temperaturer for å få forskjellige faser. De fant at α -fasen hadde maks intensitet ved 506nm (2.45 eV) og δ -fasen ved 470nm (2.64 eV). Amorf fase (fra bråkjølt smelte) er for øvrig rødforskjøvet til rundt 535nm (2.32 eV). Filmen slik den

ble deponert, og som hevdes å være en blanding av amorf film og α -fase, har maks intensitet ved 520 nm (2.38 eV) som vist i Figur 2.9. De fant også en stor forskjell i kvanteeffektivitet med 51% for δ -fasen, 40% for α -fasen, 19% for filmen slik den ble deponert og 3% for amorf [15].



Figur 2.9: Fotoluminescensspektra som viser α -fase (A), δ -fase (B) og amorf fase (C) i tillegg til filmen slik den ble deponert (film) [15].

Studien undersøkte også triplett-tilstanden til de forskjellige fasene. I δ -fasen er bare om lag 2% av eksitonene i triplett-tilstand, mens andelen er på rundt 20-30% for de andre fasene. At overgangen til triplett-tilstanden er undertrykket i δ -fasen er antatt av forfatterne å være en molekylær egenskap ved den faciale isomeren [15].

Tidligere omtalte artikkel fra Brinkmann oppgir β -Alq₃ til å ha emisjonsmaksimum ved 515 nm [21]. Kaji et.al. gjør også fotoluminescensmålinger i deres tidligere nevnte artikkel fra 2007, der de oppgir følgende emisjonsmaksima [24]:

α -Alq₃: 510-511 nm.

γ -Alq₃: 468-470 nm.

δ -Alq₃: 466-468 nm.

Amorf Alq₃: 509-511 nm.

2.5.1.4 Degradering av Alq₃

I en artikkel av Aziz og Popovic i 2004 blir det foreslått at Alq₃ degraderer på tre måter i OLEDs: Spredning av svarte områder, katastrofalt sammenbrudd, og intrinsisk degradering

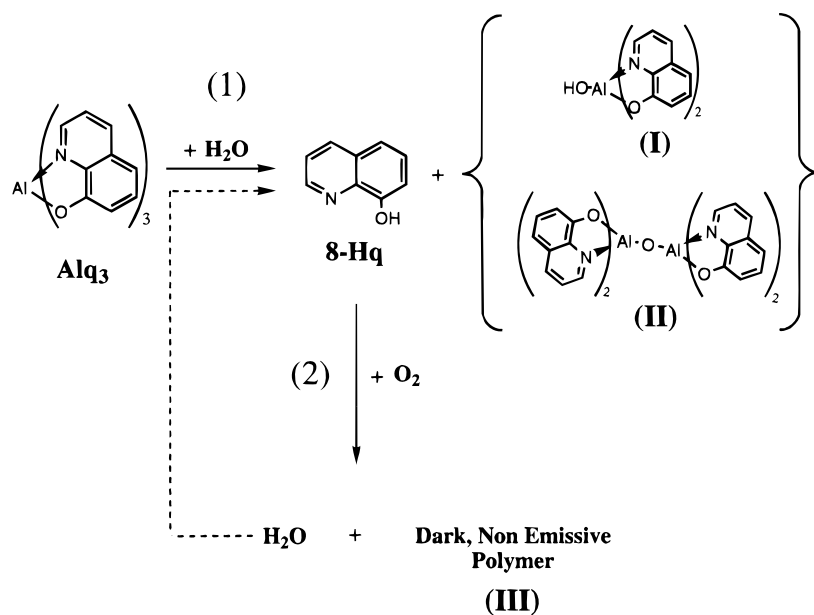
[29]. Katastrofalt sammenbrudd forårsakes av elektrisk kortslutning gjennom materialet og er dermed ikke interessant for denne oppgaven.

Svarte områder skapes hovedsakelig av delaminering av katoden fra de organiske lagene. Dette gir boblelignende strukturer der det oppstår et hulrom mellom katoden og de organiske lagene. Oftest skjer dette gjennom gassutvikling som en følge av elektrokjemiske prosesser som oppstår idet vann kommer seg inn gjennom pinholes i katodematerialet eller gassutvikling fra dekomponering av de organiske lagene som en følge av Joule oppvarming under drift av dioden. Forandringer i morfologien av de organiske materialene, som fremvekst av korn eller andre utstikkende former, kan også føre til delaminering (dette regnes av forfatterne som "intrinsisk degradering"). Disse strukturelle defektene fungerer som nukleasjonssentra for delaminering. Inkluderingen av et reaktivt offer-metall som Ca for å fange opp vann, eller rett og slett bedre innpakking av materialet har vist seg å effektivt forhindre denne typen degradering.

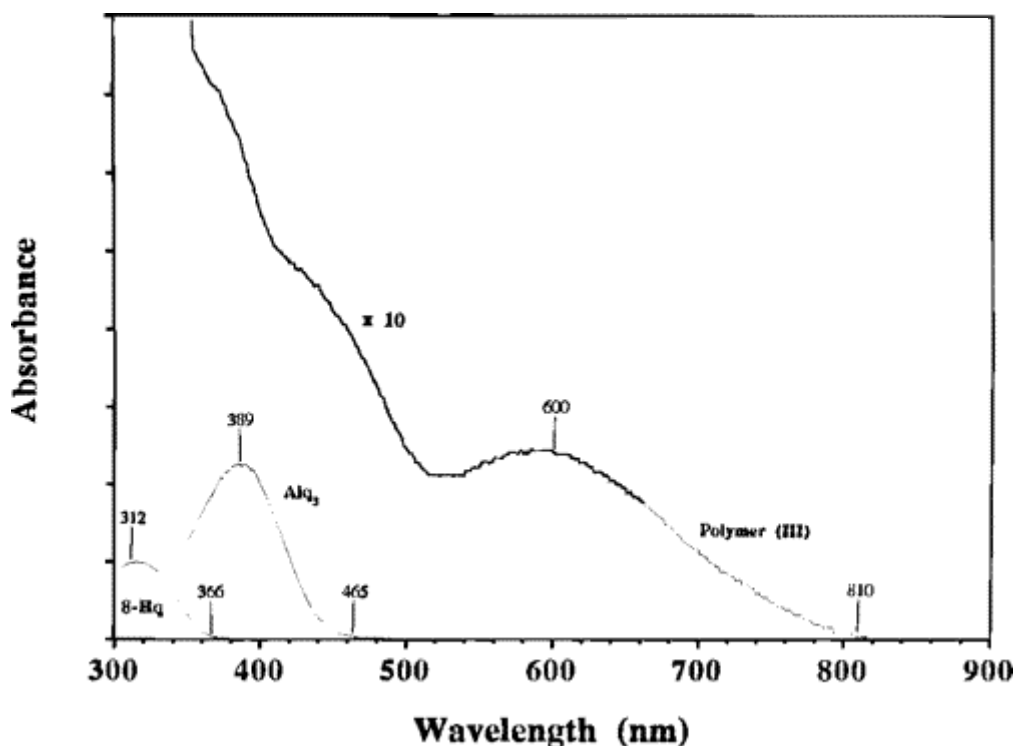
Intrinsisk degradering er enda ikke fullt ut forstått, men alle foreslåtte mekanismer, med unntak av den nevnt ovenfor, er en følge av operasjon av dioden og dermed uaktuelle for denne oppgaven.

Kumar et al. fant i 2005 en negativt eksponentiell degradering av fotoluminescens over tid, i hhv. UV og hvitt lys i luft. Dette kan indikere at raten av degraderingen begrenses av reaksjonsraten for reaksjonen som ødelegger filmen [30].

Papadimitrakopoulos et al. undersøkte kjemiske reaksjoner mellom Alq_3 , vann og oksygen allerede i 1996 [31]. De fant at Alq_3 reagerer med vann fra atmosfæren i en ligandbyttereaksjon (en type substitusjonsreaksjon) der 8-hydroxyquinolin (8-Hq) spaltes av fra aluminiumatomet og erstattes med en hydroxylgruppe (se Figur 2.10). 8-hydroxyquinolin reagerer så videre med oksygen i en oligomeriseringsreaksjon der vann spaltes av og man blir til slutt sittende igjen med en eller flere polymerer (III i Figur 2.10). Disse polymerene viste seg å redusere fotoluminescensen fra Alq_3 betraktelig selv i små konsentrasjoner og nesten fullstendig allerede ved 2% (se Figur 2.11). Forfatterne mente dette kommer av enten absorpsjon av stråling eller ladningsoverføring fra Alq_3 , selv om de erkjenner at sannsynligheten er mindre for ladningsoverføring. De øvrige reaksjonsproduktene (I og II i Figur 2.10) ble ikke studert nærmere.



Figur 2.10: Degradering av Alq_3 : Alq_3 reagerer først med vann i en ligandbyttereaksjon (substitusjon) der 8-Hq spaltes av og en hydroxylgruppe binder seg til aluminiumet. Deretter reagerer 8-Hq videre med oksygen og danner vann og polymerer som absorberer luminescens fra Alq_3 . [31]



Figur 2.11: Absorpsjonsspektra til Hq (8-Hq), Alq_3 og polymerisert Hq (Polymer (III)) som produseres under degraderingen av Alq_3 . Modifisert fra [31].

I 1997 gjorde Papadimitrakopoulos og Zhang videre undersøkelser ved hjelp av gasskromatografisk massespektrometri [32]. 8-Hq ble kun detektert ved temperaturer over 90°C , og det ble mistenkt at degraderingen er en termisk aktivert prosess. Det ble gjort målinger

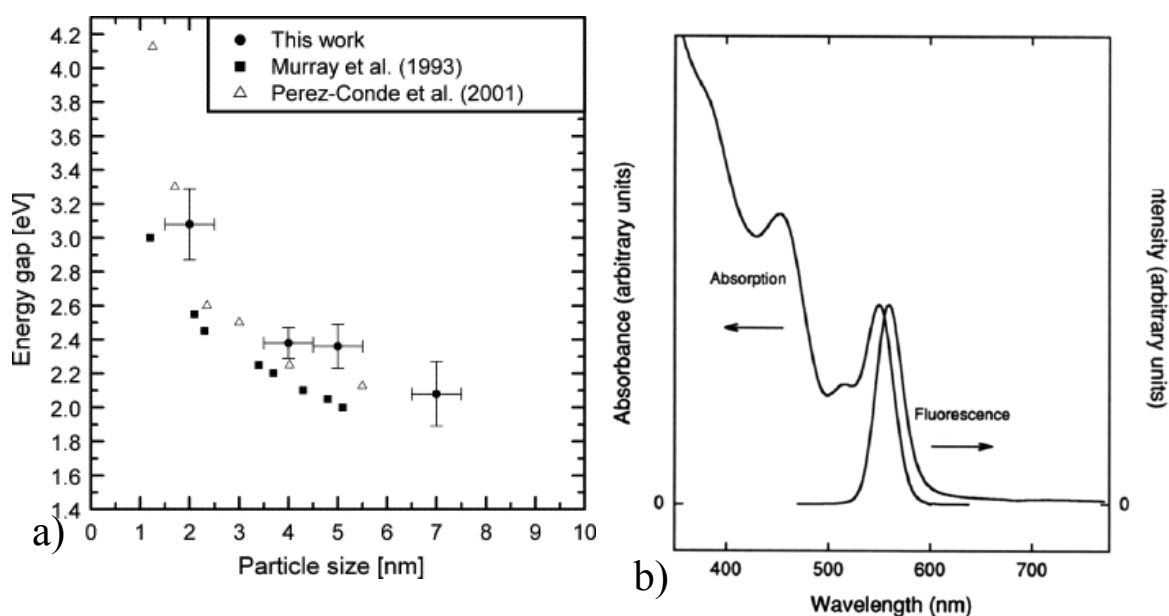
opp til 250 °C og ingen andre produkter ble funnet, hvilket tyder på at reaksjonsprodukter er termisk stabile og at de ikke damper av. Forfatterne demonstrerte at avdampning av 8-Hq var sterkt avhengig av eksponering mot fuktig luft. De hevder at 8-Hq kan skape gasstrykk som fører til delaminering fra elektroden i tillegg til den tidligere nevnte oligomeriseringen som skaper mørke produkter som stanser luminescensen fra materialet.

2.5.2 CdSe-nanopartikler

CdSe-nanopartikler er en av de mest undersøkte nanopartiklene grunnet dets kjemiske stabilitet og optiske egenskaper [33]. Disse nanopartiklene⁸ er populære grunnet de optiske egenskapene som lett kan forandres ved å justere størrelsen til partikkelen (se teorikapittel). Det har blitt utviklet mange synteseveier for å lage disse partiklene, blant annet CVD [33], pyrolyse [34] og bruk av miceller [35].

2.5.2.1 Optiske egenskaper til CdSe-nanopartikler

Som nevnt i kap. 2.4.2.1 øker båndgapet til CdSe-nanopartikler med minkende størrelse. En reduksjon av partikkelstørrelsen fra 10 til 2 nm fører til en økning av båndgapet fra 1.7 til 2.4 eV. Til sammenlikning er båndgapet til bulk-CdSe på 1.75 eV [36]. Figur 2.12a) viser sammenhengen mellom partikkelstørrelse og båndgap. Figur 2.12 viser hvordan CdSe-nanopartikler absorberer og emitterer lys.



Figur 2.12: a) Sammenheng mellom partikkelstørrelse og båndgap [36]. b) Typisk absorpsjons- og emisjonsspektra fra CdSe-nanopartikler [34]

⁸ Og også CdS- og CdTe. nanopartikler.

Egenskapene til nanopartiklene som nevnt svært avhengige av overflatetilstander, og dermed også surfaktanter. Mao *et al.* rapporterer i en artikkel fra 2004 at fjerning av surfaktanter fører til en markant senkning av luminescensen fra partiklene grunnet en økende mengde ”trap states” på overflaten, og blåskiftning av luminescensen grunnet mer definert kvanteinnesperring (eng. *quantum confinement*) [37].

2.5.2.2 CdSe-nanopartikler i isolerende materialer

Det har ikke blitt gjort like mange studier av CdSe-nanopartikler i isolerende materialer som det har blitt gjort av deres generelle egenskaper.

En av de mer interessante funnene ble gjort av Lu *et al.* i 2006. De undersøkte CdSe-nanopartikler med og uten innkapsling i amorf SiO₂ laget med sol-gel teknikken. I denne studien kom det frem at oksidlaget øket intensiteten på fotoluminescensen fra nanopartiklene betraktelig grunnet passivering av overflatetilstander. Det ble også demonstrert at partiklene ble beskyttet mot degradering over tid [38].

3 Metoder

3.1 Syntese av tynne filmer med ALD

Dette kapitlet gir en introduksjon av de forskjellige syntese- og analyseteknikkene benyttet i oppgaven. Der det er relevant, nevnes fortrinn og ulemper ved de ulike teknikkene samt på hvilken måte teknikken er benyttet i oppgaven.

3.1.1 Atomlagsdeponering, ALD

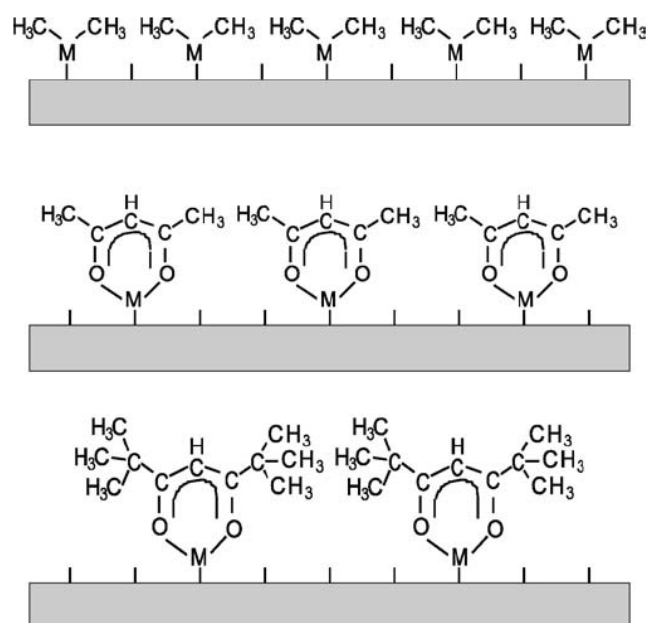
Atomlagsdeponering (eng. *Atomic Layer Deposition*, ALD) er en synteseteknikk som innebærer å bygge opp en tynn film atomlag for atomlag. Teknikken er også kjent under det engelske navnet *Atomic Layer Chemical Vapor Deposition* (ALCVD) ettersom den benytter kjemiske reaksjoner med forløpere (reaktanter) i dampfase for å danne filmen. For å lage en film med ALD behøves det minst to forløpere og en overflate som alternerende eksponeres for disse. I det følgende vil det bli gitt en innledende beskrivelse av teknikken, før viktige enkeltmomenter samt fordeler og ulemper blir utbrodert.

3.1.1.1 Beskrivelse av teknikken

Teknikken baserer seg på selvhindrende reaksjoner hvor overflaten mettes med én reaktant av gangen, slik at reaktantene aldri møtes i gassfase og alle reaksjoner foregår på overflaten som skal dekkes. Den resulterende filmen kan bli krystallinsk eller amorf avhengig av substratet, stoffet som dannes, forløpere som benyttes og temperatur. Dette gir en enorm fordel fremfor andre tynnfilmdeponeringsteknikker når det gjelder å gi en uniform film selv på kompliserte strukturer. Mange andre teknikker begrenses ved at de for eksempel trenger ”*line of sight*” til alle deler av prøven som skal dekkes med film, eller at filmtykkelsen er avhengig av gasstrømningene i reaksjonskammeret.

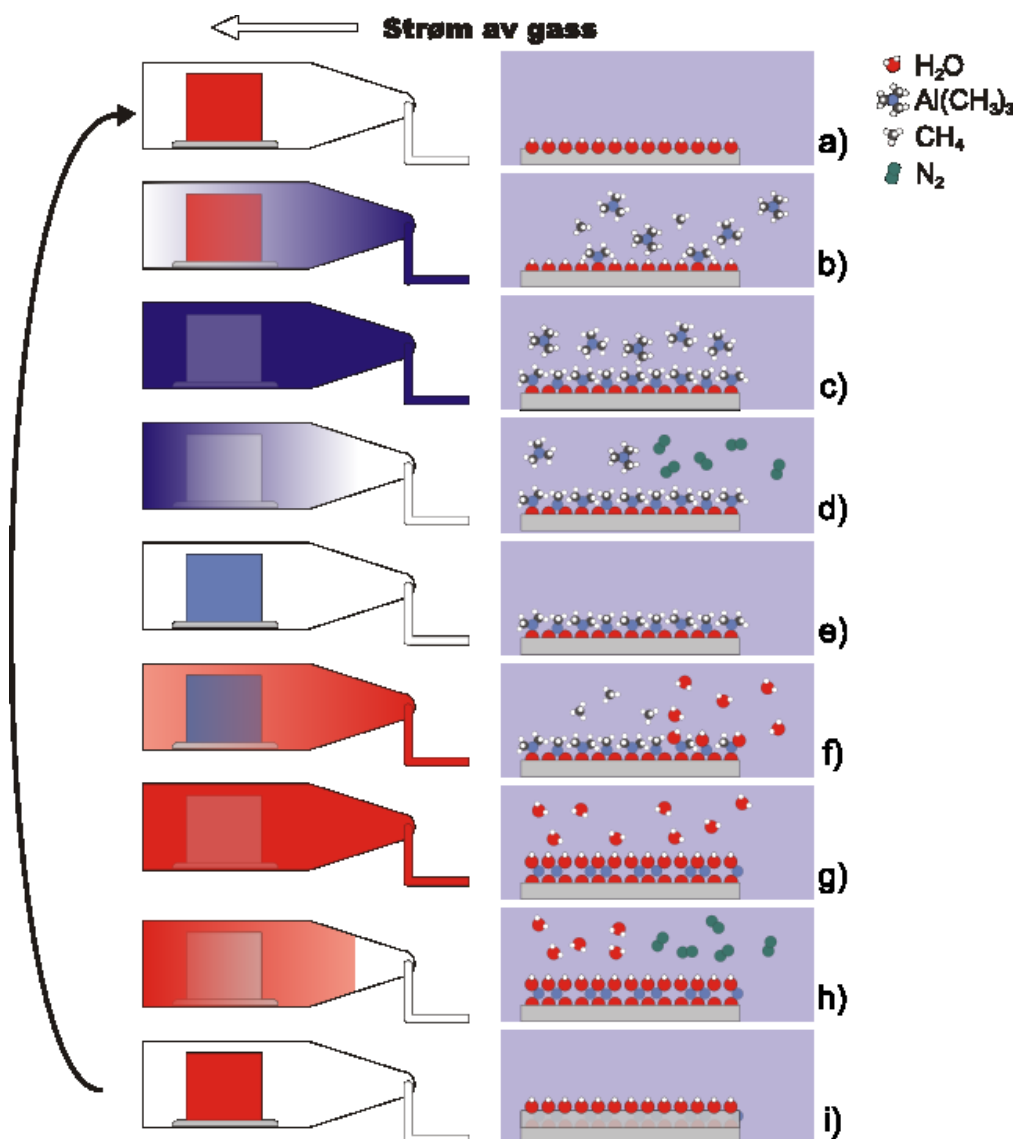
Da forløperne aldri møtes i gassfase, er det mulig å bruke forløpere som reagerer svært kraftig med hverandre, men de bør ikke dekomponere på grunn av for høy temperatur. En slik dekomponering vil føre til ukontrollert vekst der tykkelsen på filmen bestemmes av temperaturen eller tilførselen av reaktantene fremfor antall sykler.

Forløperne pulser inn i reaksjonskammeret som holder et relativt lavt trykk (eksempelvis 3 mbar), og mellom hver puls renses kammeret med en inert gass som for eksempel Ar eller N₂. ALD syklusen for to forløpere vil dermed bestå av fire steg: i) Den første forløperen pulser inn i reaksjonskammeret, ii) rensing eller evakuering av reaksjonskammeret for å fjerne eventuelt overskudd av forløperen, iii) den andre forløperen pulser inn og iv) rensing. Overskudd av hver forløper kan adsorberes på filmoverflaten, men disse vil kun være bundet av svake van der Waals-krefter, og det er dermed rimelig å anta at disse desorberer lett og fjernes med renssegassen. Antall repetisjoner av syklusen avhenger av ønsket filmtykkelse. Avhengig av forløperen og materialet som deponeres kan det avsettes mellom 10-1200pm film per syklus [39, 40]. Filmer som vokser med mindre enn et monolag atomer per puls kommer av at det da ikke fester seg så mange molekyler på overflaten hver syklus at de til sammen danner et fullstendig lag. Den lave tykkelsen per syklus henspiller da hvor stor del av et lag som fylles opp og ikke direkte den fysiske tykkelsen av laget (atomene er jo fortsatt like store som før). Dette kan komme av effekter som sterisk hindring [41] eller få aktive seter på overflaten der forløpermolekylene kan sette seg. Illustrerer effekten av sterisk hindring som kommer av forskjellig størrelse på ligandene.



Figur 3.1: Sterisk hindring som følge av store ligander for organometalliske forløpere. Større ligander gjør det vanskeligere å få dekket et helt monolag, ettersom de står i veien mellom de aktive setene og de andre forløpermolekylene. Strekene opp fra substratet illustrerer aktive seter det er mulig for forløperen å feste seg på. M representerer metallatomet i forløperen [42].

Når forløperen pulses inn i reaksjonskammeret vil den reagere med alle mulige funksjonelle grupper. Det lave trykket sørger for at det er få eller ingen reaktive spesier andre steder enn på overflaten som skal dekket av film og veggene i reaksjonskammeret før forløperen pulses inn. Avhengig av reaksjonsmekanismen kan forløperen frigi ligander under reaksjonen som sammen med overskudd av forløperen blir vasket ut av kammeret av rensegassen.



Figur 3.2: Prinsippskisse av ALD-syklusen for dannelse av aluminiumoksid (Al_2O_3) fra trimetylaluminium, TMA [$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$], og vann (H_2O). Kammeret fylles først med TMA som reagerer med $-\text{OH}$ grupper på overflaten (a,b,c). Deretter renses kammeret med N_2 (d,e). Så introduseres H_2O som reagerer med aluminiumskomplekset på overflaten (f,g), før syklusen sluttes ved at kammeret renses med N_2 igjen (h,i) [40].

I eksempelet i Figur 3.2 ovenfor blir først TMA pulset inn i reaksjonskammeret der det reagerer med et monolag av $-\text{OH}$ grupper på overflaten. Under reaksjonen brytes en av

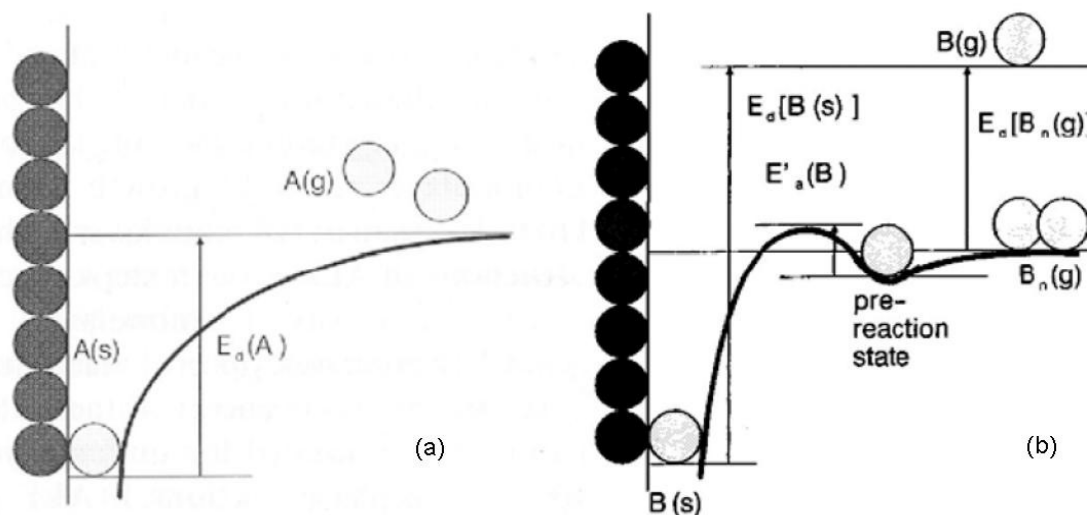
metylgruppene i TMA fri idet den binder seg til hydrogenatomet hydrogenatomet i -OH gruppen og danner metan (CH_4). Det gjenværende $\text{-Al(CH}_3)_2$ -fragmentet inngår en kjemisk binding med oksygenatomet på overflaten. Forutsatt at nok TMA har blitt pulset inn i kammeret, vil dette skje over hele overflaten til det ikke lenger er flere funksjonelle grupper å reagere med. Overflødig TMA vil da kunne bli fysisk adsorbert på overflaten (Figur 3.2.c). Denne prosessen er reversibel, ettersom det kun er svake van der Waals bindinger mellom overflaten og forløperen. Kjemisorpsjonen av $\text{-Al(CH}_3)_2$ -fragmentet er derimot mye sterkere, da denne sitter fast med en kjemisk binding. Prosessen for dannelse av kjemiske bindinger krever en aktiveringsenergi og vil følgelig ofte ha en tregere kinetikk og ikke nødvendigvis være like reversibel. Overskuddet av TMA og reaksjonsproduktet metan skylles ut av kammeret ved hjelp av en inert gass, her N_2 (Figur 3.2.d). Etter en fullstendig reaksjon mellom tilgjengelige -OH grupper på overflatene i kammeret og TMA i gassfase (Figur 3.2.e) vil overflaten være mettet med $\text{-Al(CH}_3)_2$. I neste trinn pulses vann inn i reaksjonskammeret (Figur 3.2.f). Vannet reagerer med metyl-gruppene på aluminiumet i overflaten og danner et nytt -OH lag på substratets overflate i tillegg til å fjerne en metylgruppe for hvert vannmolekyl som binder seg til aluminiumet. Reaksjonen foregår inntil alle tilgjengelige metyl-grupper har reagert (Figur 3.2.g). Overskudd av vann og biproduktet metan renses bort med N_2 (Figur 3.2.h). Overflaten er igjen dekket av et monolag med -OH grupper (Figur 3.2.i) og syklusen kan repeteres til ønsket filmtykkelse er nådd.

3.1.1.2 Forløpere

Forløperne benyttet i ALD-prosessen kan i utgangspunktet være elementære, uorganiske, organiske, metallorganiske og organometalliske. Felles for alle er at de må oppfylle visse grunnleggende krav for å kunne gi ALD-vekst. Det er viktig at forløperne har et tilstrekkelig høyt damptrykk ved den aktuelle temperaturen for å ha mulighet til å mette alle overflater i reaksjonskammeret innen en rimelig tid. Da kun et monolag av gangen skal kjemisk adsorberes på overflaten, er det viktig at forløperen ikke dekomponerer eller reagerer med seg selv. Biproduktene som eventuelt dannes under reaksjonen med overflaten kan heller ikke reagere med verken overflaten eller forløperen. Overflatematerialet som dannes må også ha så lavt damptrykk at det ikke sublimerer og forsvinner av prøven.

For ALD bør forløperne gjerne være reaktive som mulig, ettersom dette ofte henger sammen med en lav aktiveringsenergi for reaksjonen med overflaten hvilket medfører raskere metning

av overflaten. Figur 3.3 viser to Langmuir-modeller for hvordan adsorpsjonen på overflaten kan foregå. Disse kan brukes for å beskrive de tre ulike reaksjonene som vanligvis forekommer på overflaten i en ALD-prosess avhengig av forløperne som benyttes: Addisjons-, substitusjons- og dekomponeringsreaksjoner.



Figur 3.3: Langmuir-modellen for overflateenergi [41]. I tilfelle A foregår kjemisk adsorpsjon av forløperen A(g) på overflaten B(s) uten aktiveringsenergi. I tilfelle B skjer kjemisk adsorpsjon av forløperen B(g) på A(s) via et mellomtrinn $B'_n(s)$.

Addisjonsreaksjoner

I begynnelsen ble ALD kun benyttet med elementære forløpere som laget film på overflaten ved addisjonsreaksjoner [39]. En addisjonsreaksjon forløper ganske enkelt ved at element A reagerer med element B for å danne forbindelsen AB. Eksempler på materialer som har blitt laget med denne metoden er ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe og CdTe [41]. Det som kjennetegner elementene benyttet er at de har tilstrekkelig høye damptrykk. Denne metoden kan i utgangspunktet også benyttes med molekulære forløpere, men det ligger i reaksjonens natur at hele molekylet da blir en del av filmen. Dersom atomene på overflaten er arrangert slik at bindingsposisjoner er direkte tilgjengelige på overflaten, vil reaksjonen skje uten aktiveringsenergi slik det er vist i tilfelle A i Figur 3.3. Dersom det kreves en rekonstruering av overflaten eller en omstrukturering av forløpermolekylet, vil dette medføre en aktiveringsenergi som vist i tilfelle B i Figur 3.3.

Substitusjonsreaksjon

Da de fleste rene elementer ikke har et tilstrekkelig damptrykk til å bli benyttet som forløpere for ALD, er det i de fleste tilfeller nødvendig å benytte molekulære forløpere som legger igjen

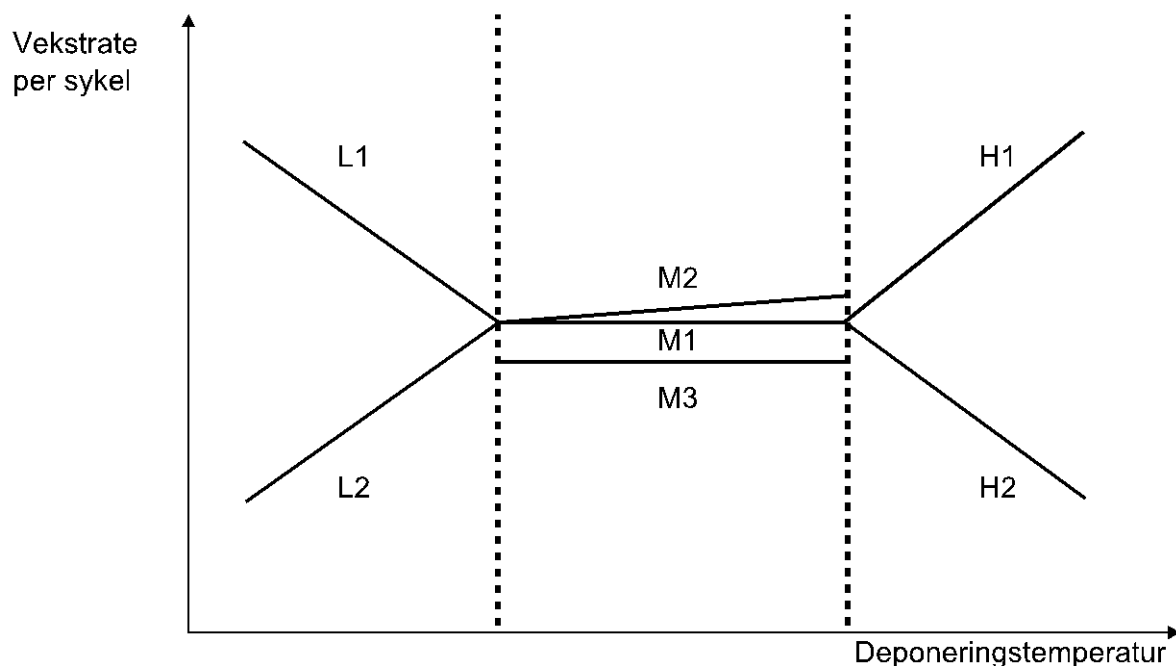
elementene som ønskes i materialet gjennom substitusjonsreaksjoner. Disse kalles ofte ligandutvekslingsreaksjoner [1, 5], da de fleste molekyllære forløpere består av et sentralatom omgitt av ligander der det er sentralatomet som skal bli en del av filmen mens ligandene gir de ønskede transportegenskapene og reaktiviteten. Reaksjonen mellom vann og TMA, som vist i Figur 3.2, er et eksempel på en slik reaksjon. I dette tilfellet bytter aluminiumet ut metylgrupper med hydroksylgrupper, som igjen reagerer videre med neste TMA-molekyl. For molekyllære forløpere oppnås selvbegrenset vekst ved at ligandene som sitter igjen på sentralatomet etter reaksjonen med overflaten forhindrer at flere av forløpermolekylene kan kjemisk adsorberes. Det er viktig at biproduktene av ligandutvekslingen ikke reagerer med overflaten eller forløperne, da dette kan gi forurensning i prøven eller gassfasereaksjoner. For substitusjonsreaksjonene vil det være en aktiveringsenergi tilsvarende tilfelle B i Figur 3.3.

Dekomponeringsreaksjoner

Den tredje typen reaksjon som brukes i ALD-prosesser er dekomponeringsreaksjoner. Dette foregår ganske enkelt ved at man lar en molekyllær forløper dekke substratet med et monolag eller delvis monolag, for deretter å tilføre en tilstrekkelig mengde energi til at forløperen dekomponerer og legger igjen den ønskelige delen av molekylet på overflaten.

3.1.1.3 Temperaturvindu

Temperaturen i reaksjonskammeret er en sentral parameter for å styre overflatemetningen under ALD-prosessen. Det kreves en viss temperatur for å holde forløperne i gassfase og for å gi tilstrekkelig energi til å overkomme eventuelle aktiveringsenergier for overflatereaksjoner som ønskes. Dessuten er det nødvendig med en viss temperatur for å desorbere biprodukter og overskudd av forløper som ellers kunne ha reagert med neste puls av den andre forløperen og gitt ukontrollert vekst [41]. For høy temperatur kan imidlertid gi dekomponering av forløpere og desorpsjon av det deponerte produktet. Figur 3.4 illustrerer temperaturvinduet der kontrollerte ALD-reaksjoner kan finne sted. Dette blir forklart i detalj nedenfor.



Figur 3.4: Vekstrate som funksjon av deponeringstemperatur for ALD-prosessen [42]. Ved for lave temperaturer kan forløperne kondensere (L1) eller reagere tregt (L2). Ved middels temperaturer kan veksten være ideell (M1), påvirket av migrering på overflaten (M2) eller sterisk hindring og mangel på reaktive seter (M3). Ved for høy temperatur kan forløperne dekomponere (H1) eller det deponerte laget desorbere (H2).

Observasjon av vekstraten som funksjon av temperatur gir en første indikasjon på de begrensende mekanismene i en ALD-prosess. Det er viktig å bemerke at mekanismene for metning av overflaten er forskjellig for de ulike reaksjonene i hver sekvens av ALD-syklusen, og at ved å studere vekstraten som funksjon av temperatur studeres hele syklusen under ett. I Figur 3.4 tilsvarer den horisontale, stiplede linjen merket 1ML vekstraten av ett monolag per sykel. Dette er det ideelle tilfellet der hele overflaten dekkes av forløper og reaksjonen begrenser seg selv. Figuren deler inn i tre temperaturintervaller; for lav temperatur for selvbegrensende vekst (L), middels (M) og for høy temperatur (H).

Ved lav temperatur (L) kan i hovedsak to prosesser finne sted. Dersom veksten avtar med økende temperatur (L1) kan dette tyde på at forløperen kondenserer på overflaten. Dette innebærer at mange ekstra foreløpermolekyler er fysisk adsorbent på overflaten idet neste forløper pulses inn i kammeret, og disse vil reagere ukontrollert med hverandre og danne langt mer produkt enn bare et monolag. Desto lavere temperaturen er, desto mer av forløperen vil bli liggende og effekten blir sterkere. Denne effekten kan oppstå dersom temperaturen på forløperen er høyere enn temperaturen i reaksjonskammeret. Dersom veksten imidlertid øker

med økende temperatur (L2) er dette et tegn på at prosessen er begrenset av aktiveringsenergien, hvilket betyr at en eller flere av forløperne reagerer tregt med overflaten. En økning i temperaturen fører da til en økning i tilført energi og forløperen vil reagere raskere med overflaten. En alternativ måte å kompensere for dette på er å øke tilførsel av den ”trege” forløperen. Det vil da bli høyere konsentrasjon av den i reaksjonskammeret og dermed større sannsynlighet for at flere av molekylene vil klare å reagere med overflaten.

Ved middels temperatur (M) vil det ideelt sett være fullstendig metning for alle reaksjoner i hver syklus, nok aktive seter på overflaten og nok plass til å reagere alle med forløpermolekyler slik at veksten blir et monolag per syklus (M1). En vekstrate som øker noe med økende temperatur (M2), kan være en indikasjon på at forløperne pakkes tettere på overflaten ved høyere temperatur. Dette kommer typisk av at den ekstra tilførte energien som økt temperatur innebærer gjør det lettere for forløperne å migrere rundt på overflaten slik at de kan plassere seg optimalt i forhold til hverandre. Dersom veksten er mindre enn et monolag per syklus (M3) kan dette komme av rekonstruksjon og sterisk hindring på overflaten, eller mangel på reaktive seter. Det bør presiseres at det ikke er slik at veksten plutselig synker drastisk ved en gitt temperatur i overgangen mellom lav og middels temperatur, for deretter å sprette raskt opp i overgangen til høy temperatur, slik det kan se ut i Figur 3.4. Figuren forsøker kun å vise at vekstraten i dette tilfellet (M3) blir lavere enn i det ideelle tilfellet (M1).

For høye temperaturer (H) kan i utgangspunktet føre til følgende prosesser: Forløperne kan dekomponere og reagere ukontrollert, hvilket vil føre til økende vekst med økende temperatur (H1). Det dannede monolaget, eller til og med hele eller deler av filmen, kan desorbere og forsvinne ut med den inerte gassen. Dette vil gi avtagende vekst for økende temperatur (H2). Et lignende resultat vil også oppstå dersom overflateligander som er essensielle for å aktivere overflaten for den neste forløperen dissosierer [41]. Det er naturligvis ingenting i veien for at flere av disse prosessene skjer samtidig. Dette kan gjøre det vanskelig å finne ut av hvilke mekanismer som er gjeldene, men vil i det minste som regel kunne oppdages ved forringelse av filmkvaliteten.

3.1.1.4 Pulse- og rensevindu

På samme måte som det finnes et vindu med optimal temperatur for ALD-prosessen, finnes det lignende vinduer for pulse- og rensetider i deponeringssyklusen. Dersom pulsetiden er for

kort vil det ikke komme nok forløper inn i reaksjonskammeret til å reagere med all tilgjengelig overflate. Overflaten vil mettes i de områdene der forløperen først treffer men etter hvert som gassen beveger seg over substratet vil konsentrasjonen av forløper avta og færre reaksjoner vil finne sted. Lengst nedstrøms på substratet vil det dermed bli avsatt minst film, og dette vil føre til gradienter. Helningsvinkelen til gradienten øker med reaktiviteten [41] og kan dermed brukes som en indikator på hvor reaktiv forløperen er med substratet. Dersom pulsetiden økes til over punktet der fullstendig metning oppnås vil det kunne ventes at den selvbegrensende effekten vil holde vekstraten konstant uansett hvor mye ekstra forløper som legges på, forutsatt at det settes av nok tid til å rense bort de overflødige forløpermolekylene etterpå. Imidlertid er dette i praksis ikke alltid tilfelle. Veksten kan også avta med pulsetiden hvis forløperen har den uheldige egenskapen at den etser vekk substratet eller den deponerte filmen [39]. Dersom rensetiden mellom pulsene er for kort vil det være igjen et overskudd av forløpermolekyler i kammeret når den neste forløperen pulses inn. Den nye forløperen vil da kunne reagere med gjenværende forløpermolekyler i gassfase eller i et fysisorbert lag av ukjent tykkelse på overflaten. Dette vil føre til ukontrollert vekst som kan gi gradienter, ujevn film eller til og med store partikler i reaksjonskammeret. Rensetiden må da økes for å oppnå fullstendig fjerning av alle overflødige forløpermolekyler. Veksthastigheten vil da i utgangspunktet holde seg konstant selv ved ytterligere økning av rensetiden. I praksis vil dette ikke alltid stemme, da for høye rensetider i mange tilfeller vil øke sannsynligheten for desorpsjon av den deponerte forløperen. I praksis bestemmes de nødvendige pulse- og rensetidene i hvert tilfelle hovedsakelig av reaktortypen og oppsettet for innføring av forløperne [39].

3.1.1.5 Filmmaterialets kvalitet

Forurensninger i filmen er gjerne en følge av ufullstendige reaksjoner som resulterer i at noen av forløpernes ligander inkorporeres i filmen. Sannsynligheten for at dette skjer kan reduseres ved å øke temperaturen for å gi mer fullstendige reaksjoner, men dette vil øke sannsynligheten for dekomponering av forløperne som igjen kan føre til andre typer forurensning i filmmaterialet [39].

3.1.1.6 Fordeler og begrensninger med ALD

Selvbegrensende vekst er den viktigste og mest karakteristiske egenskapen til ALD-prosessen. Tabell 3.1 gir en oversikt over fordeler og begrensninger ved teknikken.

Tabell 3.1: Fordeler og begrensninger ved bruk av ALD-prosessen

Fordeler	Begrensninger
Nøyaktig tykkelseskontroll	Langsom prosess
God kontroll av støkiometri	Mangler kostnadseffektive prosesser for viktige materialer som SiO ₂ , Si og metaller generelt
Sublimasjonsraten til forløperne behøver ikke være konstant	Avhengig av at kjemisk reaksjon og selvbegrensende forløpere finnes for materialet som skal deponeres
God uniformitet av film, selv på svært komplekse/ujevne substrater	Vanskelig å oppnå overflateselektiv vekst
Temperaturvinduet er ofte vidt, som muliggjør deponering av samme materiale ved forskjellige temperaturer	Utstyret som brukes har ofte mange parametre som må kontrolleres nøyaktig for å oppnå rett pulsing av materiale
God reproduserbarhet	
Enkel oppskalering	
Potensielt høy renhet	
Kan benytte høyreaktive forløpere	
Bredt utvalg substrater	

3.2 Deponering av nanopartikler på substrater

3.2.1 Pådrypning

Pådrypning foregår meget enkelt ved at en væske med dispergerte nanopartikler dryppes med dråpeteller på et substrat. Væsken vil så fordampe og nanopartiklene sitter igjen på overflaten. Metoden er ikke videre presis, men den er enkel.

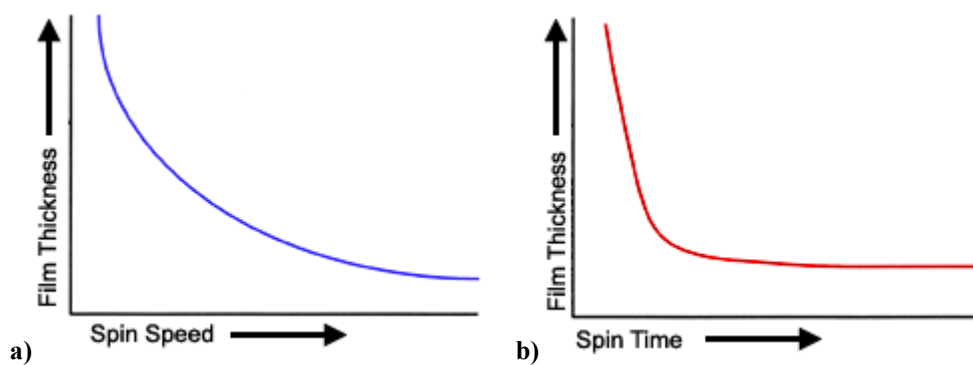
3.2.2 Rotasjonsbelegning

Rotasjonsbelegning (eng. *Spin coating*) er en teknikk som brukes for å belegge et flatt substrat med en uniform og tynn film ved å dryppe en væske på substratet mens dette roteres for å spre væsken utover. Den resulterende filmen blir gjerne om lag en mikrometer tykk. Væsken dryppes på midten av substratet som roteres med høy hastighet, eksempelvis 3000 rpm. Prosessen deles gjerne inn i tre steg: Tilføring av væske, utspredning og tynning av film, og tørking av film. Væsken består gjerne av en polymer, partikler eller annet materiale man ønsker å lage en film av, løst i et løsemiddel for å kunne spre det utover substratet.

I det første steget tilføres væsken til substratet. Mengden er avhengig av substratets størrelse og væskens viskositet. Større substrat og høyere viskositet krever mer væske. Væsken dryppes så nære midten så mulig, mens substratet enten er i ro eller roterer med lav hastighet (gjerne 500 rpm). Fordelene ved å rotere substratet under denne fasen er at risikoen er mindre for at det dannes luftbobler på overflaten dersom substratet fuktes dårlig av væsken og at man kan lettere tilpasse mengden tilsatt væske. Det vil også si at man i praksis slår sammen de to første trinnene i prosessen, idet væsken vil bli spredt utover overflaten av rotasjonen.

Det andre steget består i å akselerere substratet opp til hastigheten deponeringen ønskes å gjennomføres ved (typisk 1500 til 6000 rpm). Dette vil dekke substratet med film (dersom dette ikke ble gjort i trinn én) idet væsken spres utover substratet og over kanten.

I det tredje trinnet blir filmen tynnere idet overskuddet av væske forsvinner over kanten. Dette trinnet kan ta alt fra noen sekunder til flere minutter avhengig av væsken og substratet som benyttes. Rotasjonshastigheten som benyttes er, ved siden av konsentrasjonen, en av de viktigste parametrene for den endelige filmtykkelsen (se Figur 3.5.a). Større hastighet gir sterkere krefter som trekker filmen utover, og mer av væsken vil forsvinne over kanten. Selv små variasjoner av hastigheten på ± 50 rpm kan gi variasjoner i filmtykkelse på 10 % [43]. Fra det øyeblikket væsken dryppes på substratet begynner løsemiddelet å fordampe. Dette fører til en økning i viskositet som motarbeider kreftene fra rotasjonen inntil det tidspunkt der tykkelsen av filmen ikke lenger reduseres nevneverdig enda substratet fortsetter å spinne (se Figur 3.5.b). Endelig filmtykkelse er et resultat av en balanse mellom rotasjonshastighet, tiden filmen tilbringer ved denne hastigheten, filmens viskositet og hvordan denne endres etter hvert som løsemiddelet damper av.



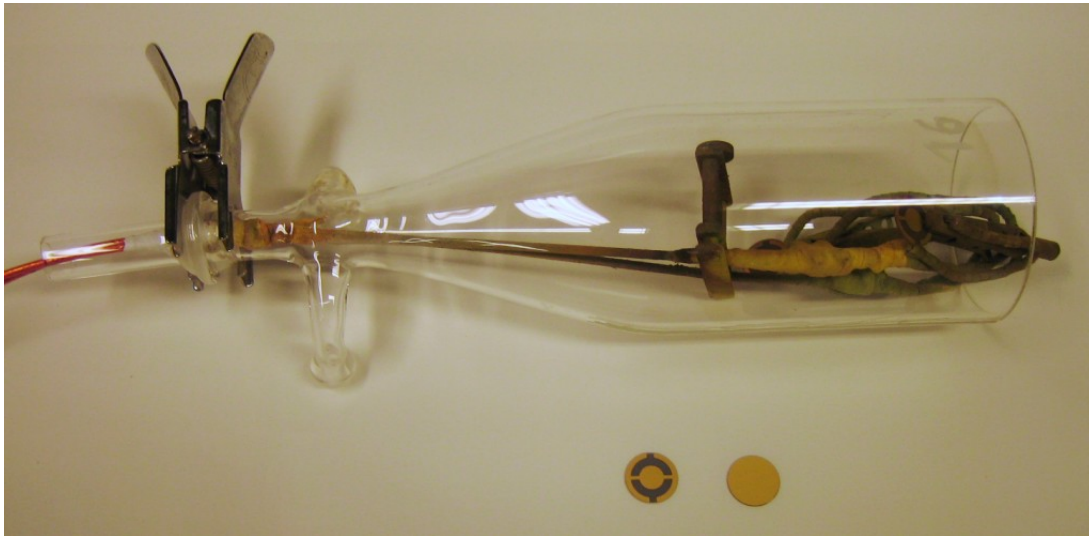
Figur 3.5: Endelig tykkelse avhenger i hovedsak av konsentrasjon, rotasjonshastighet (a) og tiden filmen utsettes for høy rotasjonshastighet (b). Disse balanseres mot filmens viskositet og hvordan denne avhenger av løsemiddelets fordampningshastighet [43].

I mange tilfeller kan det være nødvendig med et fjerde steg, der filmen får tørke mens substratet roteres med ca. 25 % av hastigheten som ble brukt til selve deponeringen. Dette for å forhindre problemer som kan oppstå dersom substratet skal håndteres videre og det fortsatt er væske oppå. Den lave hastigheten hjelper til med å tørke filmen samtidig som den hindrer at det oppstår ujevnheter eller at filmen tynnes for mye ut (slik den kan dersom høyere hastigheter benyttes).

3.3 Karakterisering av vekstparametre og tykkelse

3.3.1 Kvartskrystallanalyse, QCM

Kvartskrystallanalyse, analyse ved hjelp av en kvarstkrystallmikrovekt (eng. *Quartz Crystal Microbalance*, QCM), er en in-situ-analyseteknikk som brukes til å overvåke veksten av tynne filmer under deponering. Metoden er mest benyttet i fysiske deponeringsmetoder som PVD og MBE, men har også vist seg anvendelig for analyse av ALD-vekst. Teknikken ble utviklet av Sauerbrey i 1959 og baserer seg på endringen av egenfrekvensen til en kvartskrystall når massen øker som et resultat av filmdeponering [44].



Figur 3.6: Reaktorkammer med to kvartskrystaller montert i hver sin klemme som har elektrisk kontakt med måleutstyret. I forgrunnen ligger to kvartskrystaller og viser gullbelegget på henholdsvis for- og baksiden av krystallen som fungerer som elektroder.

Kvarts er piezoelektrisk og krystallen er kuttet i en retning som utnytter dette. I bruk settes den i oscillasjon ved hjelp av alternerende spenning på elektrodene som er på hver side av krystallen. Når film deponeres på krystallen vil egenfrekvensen til krystallen synke som en følge av den økte massen den deponerte filmen bidrar med. En typisk QCM-krystall kan detektere masseendringer helt ned i 10^{-9} g/cm^2 . Dette tilsvarer mindre enn et monolag av Al som, dersom man regner med en atomradie på $1,43 \text{ \AA}$ og en atomvekt på $26,98 \text{ au}$, da dette monolaget vil ha en arealvekt på ca. $6,3 \cdot 10^{-8} \text{ g/cm}^2$.

Sammenhengen mellom endringen i krystallens egenfrekvens og endringen i masse kan uttrykkes ved [44]:

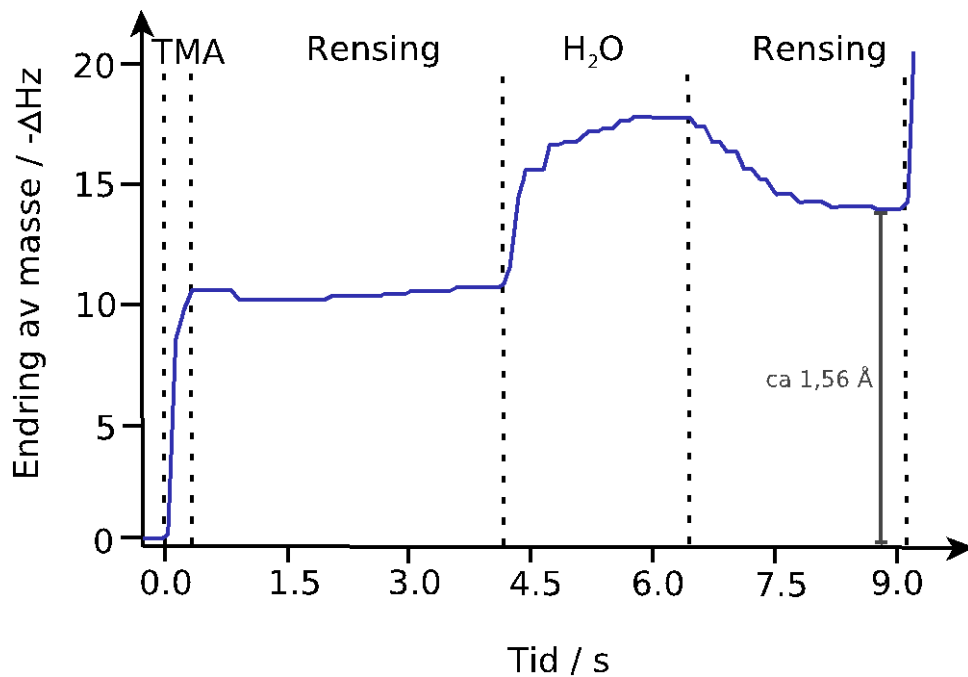
$$\Delta f = -\frac{f \cdot \Delta m}{\rho_Q \cdot A \cdot d} \quad (3.1)$$

Der Δf er endringen i frekvens, f er krystallens opprinnelige egenfrekvens, Δm er endringen i masse som følge av deponeringen, ρ_Q er tettheten til kvarts, A er overflaten av kvartskrystallen og d er tykkelsen av kvartskrystallen.

Endringen i egenfrekvens påvirkes av mer enn bare massen til krystallen. Andre viktige effekter er variasjoner i temperatur, trykk og viskositeten til den deponerte filmen. Av disse er det kun variasjoner i temperatur som gir merkbare utslag under forholdene i en ALCVD-

prosess, da trykket holdes konstant og viskositeten vanligvis er tilstrekkelig høy til å ikke påvirke frekvensen. Temperatureffekten kan hovedsakelig elimineres på tre måter: Det kan benyttes to identiske kvartskrystaller, som holdes under de samme forhold, der den ene benyttes som standard ved at den er tildekket slik at den ikke utsettes for deponering av film. En annen metode er å sørge for at temperaturen holdes konstant, for eksempel ved at systemet holdes lenge ved konstant temperatur for å oppnå likevekt (typisk 1 time). Det er også mulig å gjøre beregninger for å korrigere for temperaturendringer [45]. For ALCVD-prosesser er det viktig å ta hensyn til effektene av utviklet reaksjonsvarme dersom de er svært eksoterme. Typisk er endringen i frekvens ved endring i temperatur $\Delta f/\Delta T = 10\text{-}15 \text{ Hz/K}$. Til sammenligning endrer frekvensen seg med typisk 79 Hz/nm for hver syklus under deponering av Al_2O_3 .

QCM benyttes også som en *in situ* måleteknikk under ALCVD-prosesser til å karakterisere vekstforløpet. Ved å registrere endringen av frekvens over tid er det mulig å overvåke hvordan den synker idet den første forløperen pulses inn i reaksjonskammeret og legger seg på overflaten av kvartskrystallen. Videre vil frekvensen stabiliseres idet overflaten mettes. Når pulsen stanses og kammeret renses med inert gass stiger frekvensen igjen idet, gitt at temperaturen er høy nok, overflødige forløpermolekyler damper vekk fra overflaten og skylles bort (se Figur 3.7). Ved å se på de relative utslagene i masse for de forskjellige forløperne kan det gjøres en vurdering av hva reaksjonsmekanismen er.

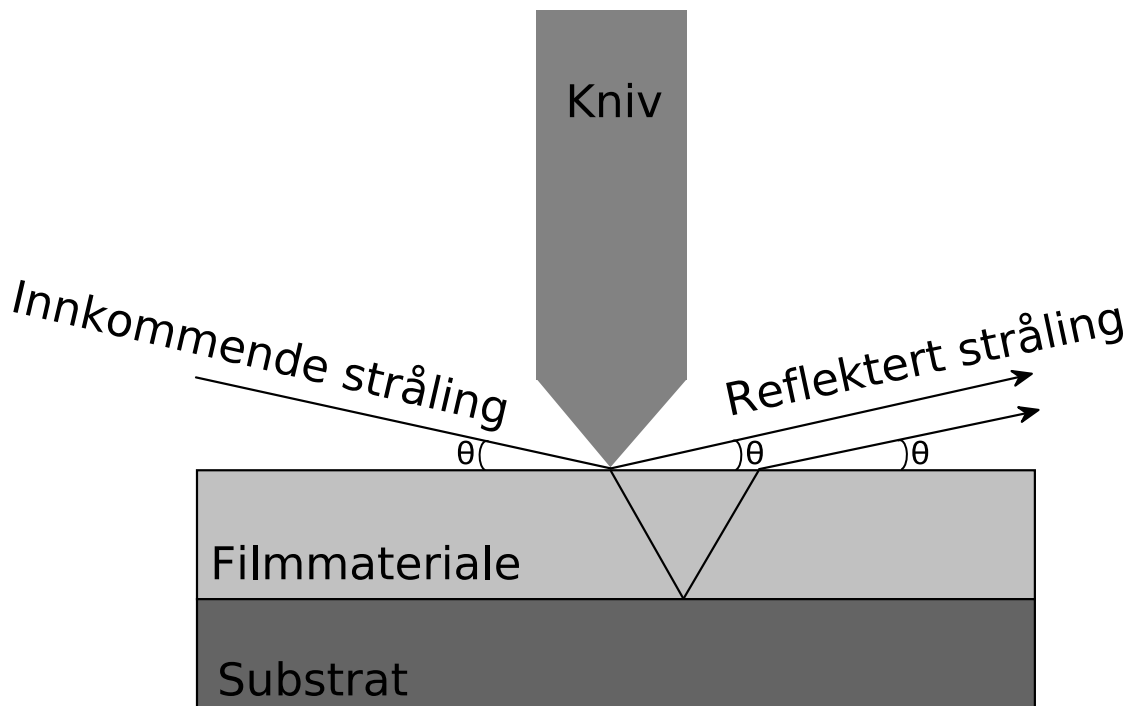


Figur 3.7: Typisk forløp av deponeringspuls der trimetylaluminium (TMA) reagerer med vann (H_2O) og lager Al_2O_3 ved 150°C . I dette tilfellet er mengden tilsatt TMA optimalisert slik at det ikke er nevneverdig overskudd som damper av under rensingen. Vann blir her tilsatt i overskudd og viser tydelig avdampning under rensesteget helt til alt som ikke har reagert med overflaten er fjernet.

Dersom det er mulig å vite tettheten på det deponerte materialet er det også mulig å regne ut tykkelsen av hver enkelt lag ut ifra endringen i frekvens. Et alternativ er å måle den resulterende filmens tykkelse i ettertid og dedusere hvor mye tykkelsen endres per puls utifra dette.

3.3.2 Røntgenreflektometri, XRR

Røntgenreflektometri (eng. *X-ray Reflection*, XRR) er en teknikk for å måle tykkelsen av tynne filmer. Det er også mulig å få ut informasjon om overflateruhet og filmens tetthet. Teknikken fungerer best på tynne filmer med lite overflateruhet. Avhengig av denne ruheten er det mulig å karakterisere prøver fra 5 til 200 nm tykkelse.

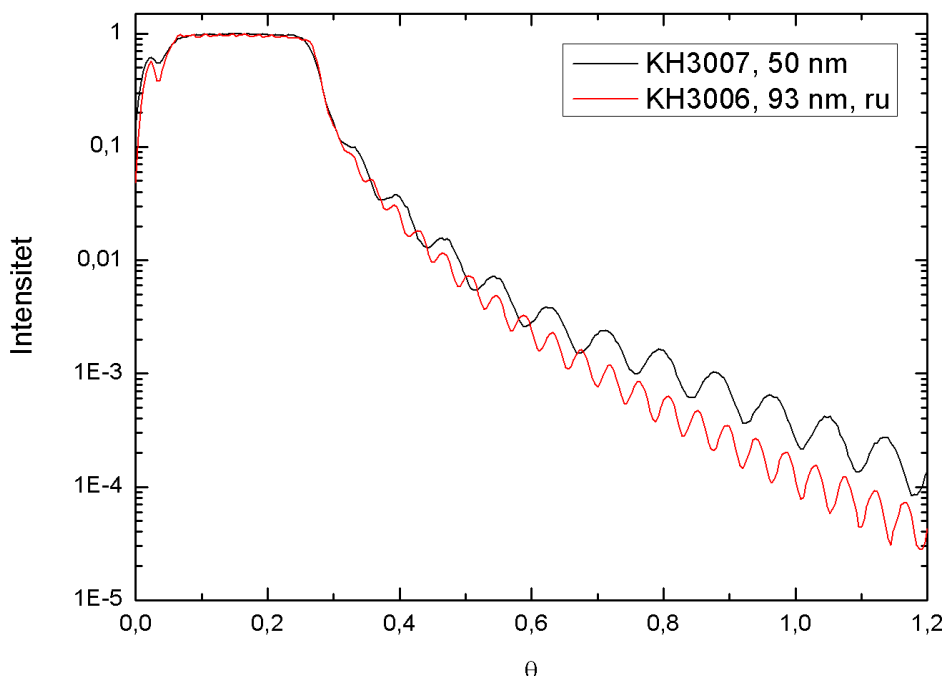


Figur 3.8: Skjematisk fremstilling av strålegangen i XRR når vinkelen θ er større enn den kritiske vinkelen for totalrefleksjon. Strålingen trenger inn i materialet i tillegg til å reflekteres fra overflaten og skaper dermed interferens med seg selv på vei ut. Kniven brukes for å regulere mengden stråling som slipper igjennom.

På samme måte som en film av olje på vann vil gi interferensfarger når den treffes av synlig lys, vil en tynnfilm kunne gi interferens av røntgenstråler dersom de kommer inn med riktig vinkel. Teknikken går ut på at røntgenstråler sendes inn mot prøvens overflate ved lave (spisse) vinkler og detekteres når de kommer ut av prøven av en detektor på andre siden i samme vinkel som strålene kom inn (se Figur 3.8). Dersom den aktuelle vinkelen er høyere enn vinkelen for totalrefleksjon vil noe av strålingen reflekteres fra overflaten av filmen, mens noe vil reflekteres fra substratet. Dette vil føre til interferens av de utgående røntgenstrålene som avhenger av forskjellen i veilengde mellom de to strålene. Ved å måle den utgående intensiteten i et vinkelintervall vil man dermed få et oscillerende mønster som en følge av konstruktiv og destruktiv interferens. Desto tykkere filmen er desto høyere frekvens vil dette oscillerende mønsteret ha, og filmens tykkelse kan finnes ut ifra dette (se Figur 3.9). Intensiteten er også avhengig av prøvens ruhet, da en ru film vil spre mer stråling og intensiteten da vil falle raskere når vinkelen øker enn for en mindre ru film. Amplituden av intensitetssvingningene påvirkes av forskjellen i optisk tetthet mellom film- og substratmaterialet. Er forskjellen stor blir amplituden større, er forskjellen liten blir

amplituden mindre. Ved lik tetthet vil det i teorien ikke kunne oppstå interferens, da strålen ikke vil brytes i overgangen mellom de to materialene i det hele tatt.

Resultatenes kvalitet er avhengig av at filmen er mest mulig plan (uten store gradienter) ettersom en relativt stor del av prøven treffes av røntgenstrålene.



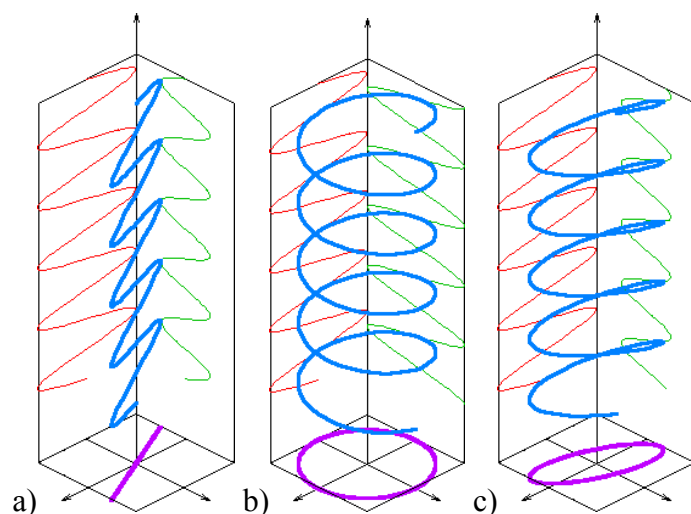
Figur 3.9: Typiske måleresultater av Al_2O_3 på silisiumsubstrat. Kurven for den tykkeste prøven, KH3006, har høyest frekvens. Prøven har også høyere ruhet og kurven faller dermed brattere enn for KH3007, som er en mer jevn prøve. Den høye intensitetet i starten kommer av at vinkelen er mindre enn kritisk vinkel for totalrefleksjon.

3.3.3 Ellipsometri

Ellipsometri er en optisk teknikk for undersøkelse av filmers tykkelse og dielektriske egenskaper, som brytningsindeks eller hvor lett materialet lar seg polarisere av elektrisk felt (permittivitet). Teknikken baserer seg på å måle endring av polariseringen av lys når det vekselvirker med filmen og dens grenseflater. I prinsippet kan teknikken benyttes ved måling av både refleksjon og transmisjon, men i all hovedsak benyttes oppsett for refleksjon da dette forenkler opplinjering (ettersom lysets innfallsvinkel da vil være veldig lik vinkelen ut igjen) og muliggjør bruk av ikke-transparente substrater.

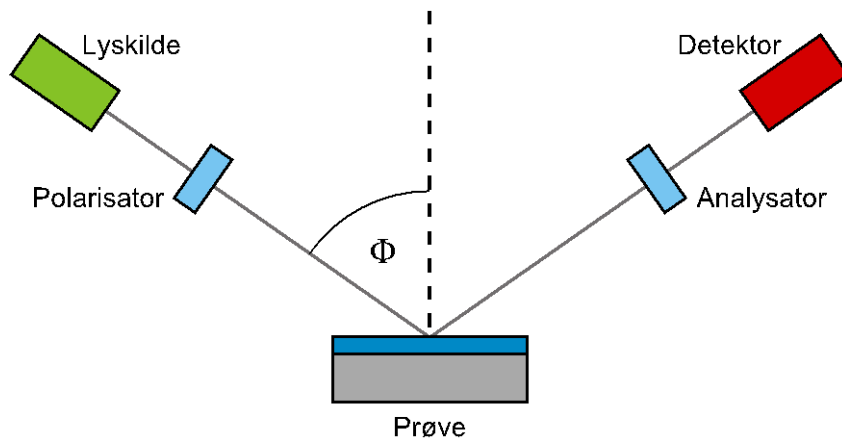
Polarisasjon av lys kan beskrives ved å dele opp de elektriske komponentene av lyset i to komponenter som står vinkelrett på hverandre. Dersom disse komponentene er i fase vil oscillasjonen ligge i et fast plan og projiserer da en linje ned i planet som ligger vinkelrett på

lysets retning, og lyset kalles lineært polarisert (se Figur 3.10a). Dersom komponentene er 90° ute av fase med hverandre med lik amplitude vil dette føre til et roterende felt som projiseres til en sirkel i planet som ligger vinkelrett på lysets retning, lyset kalles da sirkulært polarisert (se Figur 3.10b). Alle andre tilfeller enn disse to spesialtilfellene vil projisere en ellipse i planet vinkelrett på lysets retning og kalles dermed elliptisk polarisert lys (se Figur 3.10c). Dette er bakgrunnen for metodens navn.



Figur 3.10: a) Lineært- b) sirkulært- og c) elliptisk polarisert lys. Bølgene langs hver akse angir henholdsvis x- og y-komponentene den elektriske bestanddelen av lyset deles opp i. Kurven i midten er den resulterende bølgen. Figuren nederst i hvert bilde er projeksjonen av denne bølgen i planet vinkelrett på lysets fartsretning [46].

I ellipsometri benyttes monokromatisk lys, fra for eksempel laser eller monokromatisert lys fra en halogenpære eller andre lyskilder, som blir lineært polarisert av en polarisator. Deretter sendes det inn på prøven der polarisasjonen endres som en funksjon av blant annet tykkelse og brytningsindeks samt innfallende vinkel. Endringen i polarisasjon detekteres ved å måle ved hvilken polarisasjonsvinkel analysatoren slipper igjennom lyset (analysatoren er et polarisasjonsfilter) slik at det når detektoren. Se Figur 3.11. På denne måten kan tykkelsen av en film regnes ut hvis brytningsindeksen er kjent.



Figur 3.11: Eksperimentelt oppsett av ellipsometer. Monokromatisk lys sendes fra lyskilden (til venstre) gjennom et polarisasjonsfilter før det treffer prøven, som forandrer polariseringen avhengig av bl.a. tykkelse. Det reflekterte lyset går gjennom en analysator og til en detektor. Sammen måler de den nye polariseringen av lyset. Lyset har samme vinkel inn mot prøven som det har ut (Φ).

Et av de viktigste bruksområdene for ellipsometrimålinger av prøver laget ved ALCVD-teknikken er bestemmelse av tykkelse. Fordi ellipsometri måler en endring av polarisasjon fremfor en endring i intensitet, er det mulig å måle tykkelsen til filmer som er tynnere enn filmens bølgelengde. Dette er en klar fordel sammenlignet med optisk reflektometri, ettersom det i reflektometri må benyttes røntgenstråling (som ved XRR) for å måle filmer av samme tykkelse som måles i ellipsometri. Ellipsometri kan i teorien brukes til å måle filmer i et tykkelsesområde fra noen mikrometer helt ned til under 1 nm.

3.4 Spektroskopi og diffraksjonsteknikker

3.4.1 Fotoluminescensspektroskopi

Fotoluminescensspektroskopi er en type elektromagnetisk spektroskopi som analyserer en prøves fotoluminescens. Teknikken benytter seg av en lyskilde, vanligvis UV-lys, som eksiterer elektronene i materialet som undersøkes. Dette vil, i fluorescerende materialer, føre til at materialet sender ut igjen lys med lavere energi, typisk i området for synlig lys. Teknikken benyttes ofte på halvledere og molekylære forbindelser.

I et typisk eksperiment vil de forskjellige frekvensene til lyset som sendes ut av prøven bli målt, mens lyset som sendes inn holdes ved en fast bølgelengde. Dette kalles et emisjonsspekter. Et eksitasjonsspekter måles ved å sammenligne flere emisjonsspektra som har blitt tatt opp ved forskjellig bølgelengder av det innsendte lyset.

Et fotoluminescensspektrometer består vanligvis av en lyskilde, en monokromator, prøveholder, en ny monokromator og en detektor. Lyskilden kan gjerne være en xenonlampe, kvikksølvlampe, laser eller lysdiode. Dersom det brukes en laser eller lysdiode trenger man normalt ikke en monokromator mellom lyskilden og prøven, da dette lyset er relativt monokromatisk av natur. Prøveholderen vil avhenge av om det er en løsning eller deponert film som analyseres.

For å unngå å detektere lyset som sendes inn på prøven er det vanlig å sørge for at lysdetektoren ikke ligger på den optiske linjen fra lyskilden, men heller vinkelrett på for løsninger og 45° på for deponerte filmer. Imidlertid vil som regel alltid noe av det innsendte lyset reflekteres mot detektoren med mindre prøven er fullstendig gjennomsiktig for den aktuelle bølgelengden og ikke fluorescerer. Detektoren vil typisk være en enkel fotodiode med tilhørende monokromator eller en diode-array som kan detektere flere bølgelengder på én gang.

I motsetning til UV/VIS spektroskopi (se nedenfor), er det vanskelig å få "standard", utstyrsuavhengige spektra. Det er mange faktorer som kan påvirke og fordreie spekteret, som dermed må korrigeres for for å oppnå et "sant" spekter. Disse faktorene er gjerne enten relatert til prøven eller instrumentet. En viktig instrumentfaktor er at lyskildens intensitet og bølgelengder kan variere over tid både mellom og under eksperimenter. Eksempelvis har mange lasere en sinusformet effektkurve når de er i drift. Linser, speil og filtre vil også kunne ha varierende transmisjon- og refleksjonsegenskaper. En energirik laserstråle vil kunne skade et speil over tid, slik at intensiteten kan falle drastisk dersom dette ikke kompenseres for. Prosentandelen av lyset som sendes fra fotoluminescensprosessen er også helt avhengig av det eksperimentelle oppsettet. Dette i tillegg til at detektorens følsomhet er avhengig av materiale, bølgelengde på lyset og alder. Da mange av disse korreksjonene er tidsmessig krevende, gjøres de kun dersom det er strengt nødvendig, for eksempel dersom en prøves kvanteeffektivitet skal måles. Desom teknikken kun brukes for å sammenligne forskjellige prøvers intensitet, vil det ofte være mer interessant å kun korrigere for akkurat de faktorene som kan føre til intensitetsforandringer mellom prøvemålinger.

I slike tilfeller må det uansett korrigeres for forstyrrelser som har sitt opphav i prøven. Fotodekomponering kan føre til at intensiteten av fotoluminescensen synker over tid. Er intensiteten av det innsendte lyset for sterkt kan en ømfindtlig prøve til og med fordampe.

Lysspredning kan variere mellom prøver. Lys spredt ved Rayleighspredning har samme bølgelengde som det innsendte lyset, og vil dermed kun påvirke intensiteten. Lys spredt ved Ramanspredning vil derimot ofte ha en lavere frekvens enn det innsendte lyset, da den er et resultat av at molekylet blir eksitert til en såkalt ”virtuell tilstand” og deretter kan deeksitere til en vilkårlig vibrasjonell tilstand i den elektroniske grunntilstanden. Dette prinsippet kan benyttes til karakterisering av prøven (Ramanspektroskopi), men regnes som en feilkilde/forstyrrelse i ren fotoluminescensspektroskopi. Prøven kan også reabsorbere lys den selv har sendt ut, spesielt dersom det er en tykk prøve.

3.4.2 UV-VIS spektroskopi

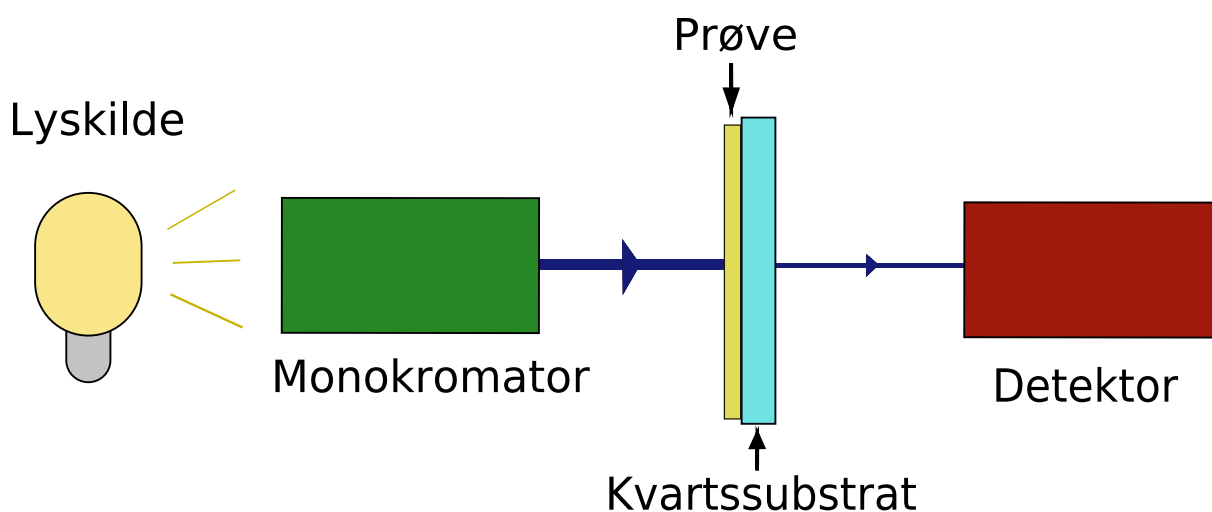
Ultrafiolett-synlig lys-spektroskopi er en teknikk for å måle absorpsjon/transmisjon av lys gjennom en prøve ved forskjellige bølgelengder. Teknikken baserer seg på det faktum at mange molekyler kan få sine elektroner eksitert av energier som ligger i området for synlig- og ultrafiolett lys. Dette fører til en reduksjon av intensiteten til lyset som transmitteres gjennom prøven i forhold til det lyset som ble sendt inn. Dette gir informasjon som kompletterer informasjonen man kan få fra fluorescerende spektroskopi, ettersom UV-VIS spektroskopi måler overgangen fra grunntilstanden til eksiterte tilstander mens fluorescerende spektroskopi måler deeksitasjon fra eksiterte tilstander. Det er derfor viktig i UV-VIS spektroskopi å kontrollere at det man måler ikke er fluorescens fra prøven da dette kan gi en uriktig høy verdi for transmittansen. Dette kan som regel begrenses enten ved å sørge for at kun lys med én bestemt bølgelengde sendes inn og kun lys med den samme bølgelengden når detektoren, for eksempel ved bruk av monokromatorer før og etter prøven, eller å ha tilstrekkelig høy oppløsning i tid slik at det transmitterte lyset kan skilles fra det fluorescerende (som kommer senere i tid) i behandlingen av dataene. Dette er det ikke mulighet for ved UiO.

Absorbans varierer med bølgelengden, og er for hver bølgelengde definert som:

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (3.2)$$

Der A er absorbans ved den gitte bølgelengde, I er intensiteten av det transmitterte lyset ved den gitte bølgelengden, I_0 er intensiteten av det innsendte lyset, og (I/I_0) følgelig blir transmittansen til prøven.

Et UV-VIS spektrofotometer består typisk av en lyskilde, prøveholder, difraksjonsgitter eller monokromator og en detektor (se Figur 3.12). Lyskilden må sende ut lys som dekker det ønskede spekteret. Det optimale er om lyskilden gir jevnest mulig intensitet ved alle bølgelengder, men variasjoner kan kompenseres for ved å bruke en tom prøveholder som standard. Vanlige lyskilder er wolframlamper eller xenonlamper. For analyse av løsninger benyttes gjerne en kyvette av silikaglass (amorf silisiumdioksid, også kjent som ”kvartsglass”) som prøveholder, da silikaglass er mer gjennomsiktig for ultrafiolett lys enn vanlig glass og de fleste plastmaterialer. For analyse av tynne filmer er det viktig at disse er lagt på et substrat som er transparent i det bølgelengdeintervallet som ønskes undersøkt. Slike substrater er gjerne silikaglass eller kvarts. Detektoren er gjerne en vanlig fotodiode, eller en CCD-brikke. Dersom det benyttes en fotodiode brukes det gjerne en monokromator mellom prøven og detektoren, eller mellom lyskilden og prøven, for å bestemme hvilke intensiteter de forskjellige bølgelengdene transmitteres med. Ved bruk av en CCD-brikke som detektor oppnås dette med et difraksjonsgitter som sprer de ulike bølgelengdene til forskjellige deler av brikken.

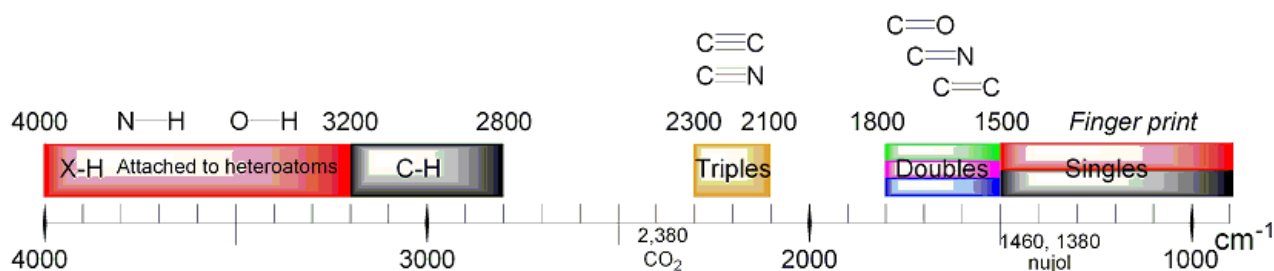


Figur 3.12: Typisk oppsett av UV-VIS spektroskopi.

Teknikken kan også brukes til å bestemme båndgapet til halvledermaterialer, enten i løsning eller som film, ved å plote transmittansen mot bølgelengden. En perfekt halvleder vil slippe gjennom lys med lavere energi enn båndgapet, men vil absorbere lys så snart det har høy nok energi til å eksitere elektroner over båndgapet. Dette vil kunne sees som et markert fall i transmittans ved den tilsvarende bølgelengden.

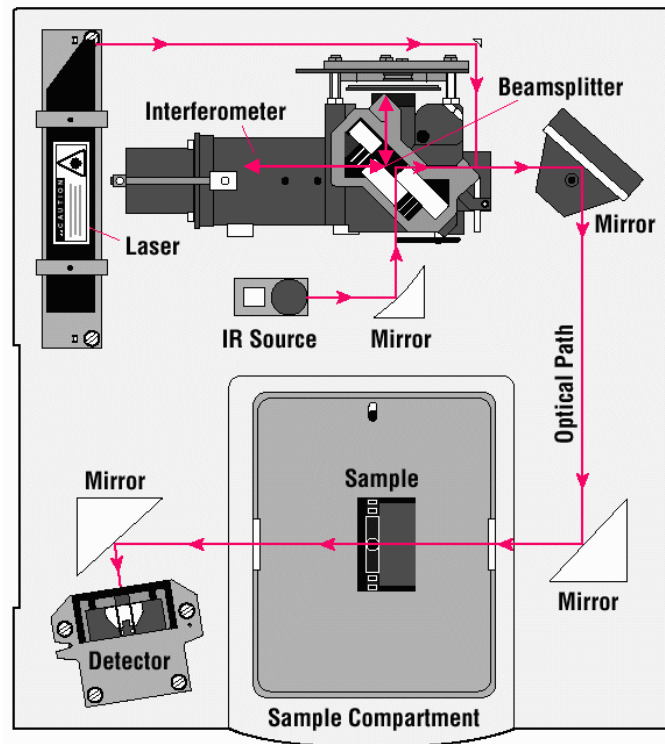
3.4.3 FT-IR transmisjonsspektroskopi

FT-IR står for *Fourier Transformed InfraRed* og kommer av at teknikken benytter interferert infrarødt lys som krever at man gjør en fouriertransformering (en matematisk operasjon) av dataene man får for å hente ut transmisjonsspekteret. Infrarødt lys ligger i et energiintervall som tilsvarer energien som skal til for å få mange kjemiske bindinger til å vibrere på forskjellige måter (strengt talt er det atomene som danner den kjemiske bindingen som vibrerer i forhold til hverandre). Dette betyr at ved å måle hvilke bølgelengder av infrarødt lys som absorberes av et gitt materiale, kan man få informasjon om hvilke kjemiske bindinger det inneholder. Dette er særlig nyttig for organiske molekyler eller stoffer som inneholder vann, da uorganiske stoffer gjerne danner nettverk der bindingene ikke vil vibrere på samme måte. Figur 3.13 viser eksempler på en del vanlige kjemiske bindinger, og deres absorpsjonsområder.



Figur 3.13: Typiske absorpsjonsområder for en del vanlige kjemiske bindinger. X-aksen angir bølgetall, som tilsvarer det inverse av bølgelengden ($1/\lambda$) [47].

Årsaken til at man benytter interferert lys er at man da slipper å benytte en monokromator, ettersom all bølgelengdespesifikk informasjon ivaretas av interferogrammet. Dette gjør målingen så rask at det er mulig å ta opp mange spektra etter hverandre, slik at man kan ta gjennomsnittet av dem og på den måten redusere støy. De fleste moderne IR-spektrometre er FT-IR.



Figur 3.14: Oppsett av et typisk FT-IR-instrument [48].

3.4.4 Energidispersiv røntgenspektroskopi, EDS

Energidispersiv røntgenspektroskopi (eng. *Energy Dispersive Spectrometry*, EDS) benyttes ofte til å finne ut hvilke grunnstoffer som befinner seg i en prøve. Teknikken er svært ofte benyttet i skanningselektronmikroskoper for å gi informasjon om den kjemiske sammensetningen til prøvene man studerer i mikroskopet. Teknikken baserer seg på elektronstråling som treffer et atom og overfører så mye energi til et elektron i et av de innerste skallene i kjernen at det forlater atomet som følge blir ionisert. Ettersom det ioniserte atomet mangler et elektron i et av de innerste skallene vil det være eksitert i en tilstand med høyere energi enn grunntilstanden og følgelig vil det ha en tendens til å deeksitere til en lavere energitilstand. Dette kan gjøres ved å la et elektron fra et høyere skall falle inn til skallet som mangler et elektron. Elektronet som faller inn vil da befinne seg i en lavere energitilstand og blir nødt til å kvitte seg med overskuddsenergien på veien. En av måtene den kan gjøre dette på er ved å sende ut elektromagnetisk stråling som inneholder akkurat så mye energi som energiforskjellen mellom de to skallene. Bølgelengden til denne strålingen er gitt av Plancks lov:

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E} \quad (3.3)$$

Der λ er bølgelengden til den utsendte strålingen, h er plancks konstant, c er lysets hastighet i vakuum og E er energiforskjellen mellom de to elektrontilstandene. Ettersom energien til de forskjellige elektronskallene er forskjellig for hvert grunnstoff vil bølgelengdene til den utsendte strålingen (sekundærstrålingen) fra prøven vise hvilke grunnstoffer prøven inneholder. Mengden av hvert element er vanskelig å bestemme absolutt da de forskjellige elementene ofte kan absorbere hverandres stråling, og intensiteten bl.a. er avhengig av området som blir bestrålt, intensiteten av den innkommende elektronstrålen, prøvens topografi osv. Hvor mye det er av et element i forhold til andre i ethvert bestrålt område kan imidlertid bestemmes ut fra en sammenligning av intensitetene til de forskjellige elementene.

3.4.5 Røntgenfotonelektronspetroskopi, XPS

I røntgenfotonelektronspetroskopi (eng. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) utnytter fotoners evne til å ionisere overflateatomer. Røntgenstråling løsriver elektroner fra atomene, og energien fra disse måles med en detektor, og er gitt ved følgende ligning:

$$E = h\nu - E_1 - \phi \quad (3.4)$$

Der E er den målte energien til elektronet som treffer detektoren, $h\nu$ er energien til røntgenstrålingen, E_1 er energien som kreves for å eksitere elektronet opp til ledningsbåndet (altså bindingsenergien til elektronet), og ϕ er arbeidsfunksjonen til materialet (energien som skal til for at elektronet løsriveres helt fra materialet). Bindingsenergien, E_1 , er den ukjente faktoren som måles i analysen (de andre regnes som kjente), og denne gir informasjon om hvilke atomer prøven består av og den kjemiske tilstanden til disse. Teknikken kan benyttes til å detektere forskjellige grunnstoffer i prøven, og også i mange tilfeller hvilke bindinger de inngår i.

Ettersom kun elektroner fra de øverste 10 nm i prøven vil klare å unslippe materialet helt, er dette kun en teknikk for overflateanalyse. Det bør dermed utvises forsiktighet ved tolkinger av hele prøvens beskaffenhet utfra XPS-data. Da elektronene har lav energi idet de unslipper stoffet krever metoden ultrahøyt vakuum ($<10^{-6}$ Pa).

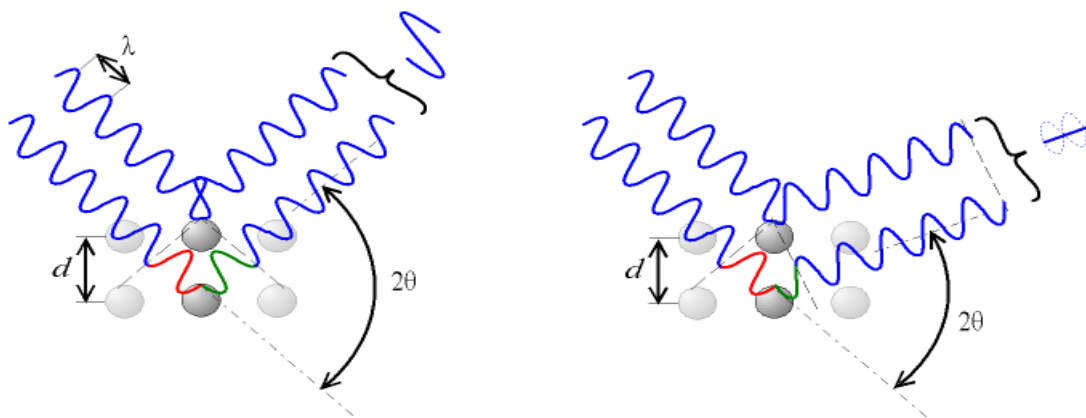
3.4.6 Røntgendiffraksjon, XRD

Røntgendiffraksjon (eng. *X-ray Diffraction*, XRD) benyttes til å bestemme krystalliniteten til et materiale. Dersom materialet er krystallinsk kan teknikken også benyttes til å identifisere de forskjellige krystallinske fasene som er tilstede i prøven.

Teknikken benytter seg av at røntgenstråler som treffer periodisk ordnede atomer i en krystall vil kunne reflekteres av planene disse atomene danner (såkalte krystallplan) på samme måte som lys kan reflekteres av en plan overflate. Avhengig av avstanden mellom disse planene, vinkelen strålene kommer inn med og bølgelengden av strålingen vil det bli konstruktiv eller destruktiv interferens av strålingen som reflekteres fra flere like krystallplan (se Figur 3.15). Braggs lov beskriver forholdene mellom disse parametrene ved konstruktiv interferens:

$$\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (3.5)$$

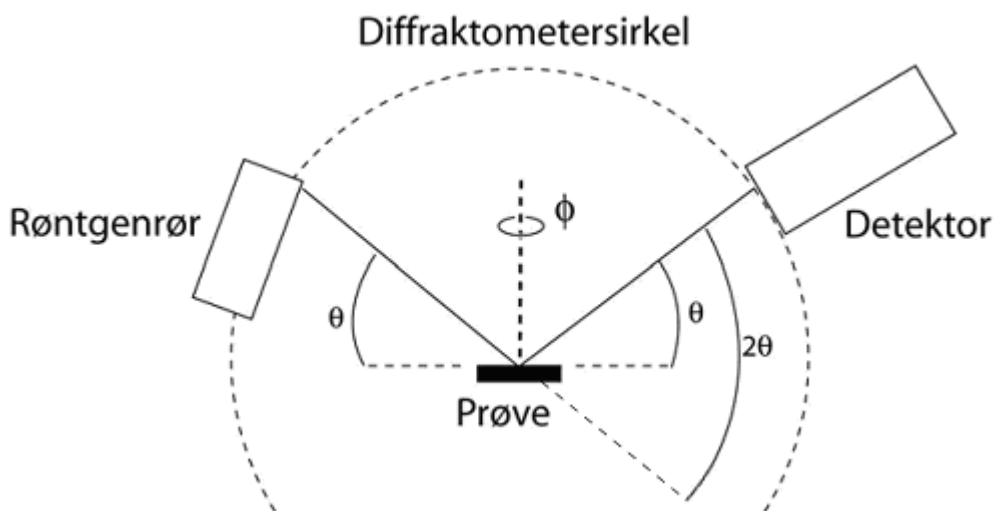
Der λ er bølgelengden, d er avstanden mellom to parallelle krystallplan og θ er vinkelen mellom strålen og krystallplanet. Dersom materialet ikke er krystallinsk, det vil si, mangler periodisk orden av atomene, vil det ikke oppstå slik interferens.



Figur 3.15: Skjematisk fremstilling av atomer ordnet i en krystall, der disse gir opphav til diffraksjon. Faseforskjellen mellom de utgående bølgene angir hvorvidt det oppstår konstruktiv (venstre figur) eller destruktiv interferens (høyre figur). En faseforskjell på 2π tilsvarer konstruktiv interferens [48].

Det vanlige er å benytte teknikken til å bestemme avstanden mellom krystallplan i materialet ved å bruke en kjent bølgelengde og å måle vinkelen mellom røntgenstrålen og prøven (se Figur 3.16). Detektoren holdes på andre siden og med samme vinkel ut ifra prøven som den innfallende strålen. Dersom strålingen kommer inn ved vinkelen θ , betyr dette at detektoren

har vinkelen 2θ i forhold til den innkommende strålen. Avstanden mellom krystallplanene avhenger av hvilke atomer materialet inneholder og hvordan de er plassert i forhold til hverandre. Dette medfører at hvert stoff og igjen hver fase vil ha et unikt mønster og fordeling av interferenstoppe i forhold til bestrålingsvinkel. Ved å sammenligne et slikt mønster med mønstre fra databaser over tidligere analyserte stoffer kan man bruke det til å identifisere hvilke faser som er tilstede i prøven på samme måte som man kan identifisere en forbryter ved hjelp av fingeravtrykk.



Figur 3.16: Forenklet illustrasjon av Bragg-Brentano-oppsett av røntgendiffraktometer. Røntgenstrålen inn mot prøven fra røntgenrøret og ut motdetektoren er synkrotron. Φ -aksen er tegnet inn for å vise at prøven kan roteres i prøveplanet [49].

Dersom gode data foreligger kan strukturen også bestemmes ved å regne ut planavstanden ved hjelp av Braggs lov og så bruke denne informasjonen sammen med intensiteten til refleksjonene som er målt.

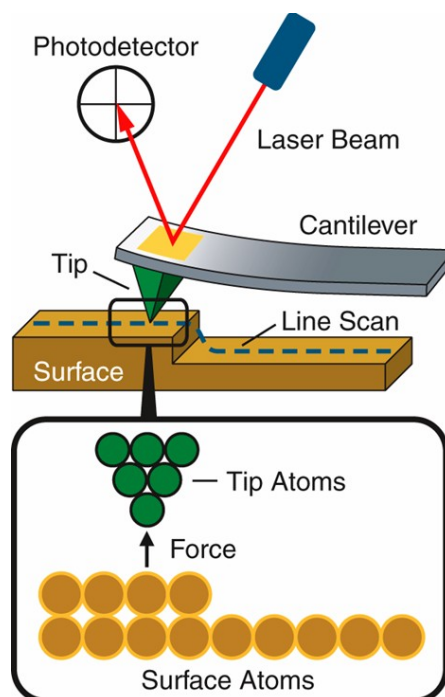
3.4.6.1 Lavvinkelrøntgendiffraksjon, GI-XRD

Røntgendiffraksjon kan også gjøres overflatesensitiv, ved å sørge for at vinkelen mellom prøven og den innkommende strålen er veldig liten (altså ikke Bragg-Brentano-oppsett). Dette gjør at en større andel av signalet kommer fra overflatefilmen og tilsvarende mindre fra substratet. I tillegg vil det elektriske feltet være sterkere nær den kritiske vinkelen (se kapittelet om XRR, 3.3.2), og signalet vil dermed bli sterkere. På engelsk kalles denne teknikken *Grazing incident XRD*, GI-XRD.

3.5 Mikroskopi

3.5.1 Atomkraftmikroskopi, AFM

Atomkraftmikroskopi (eng. *Atomic Force Microscopy*, AFM) er en teknikk for høyoppløsningsavbildning av overflater, ved å føre en veldig liten spiss over prøven. Dette brukes gjerne til å finne topografi, men også hardhet, kjemiske egenskaper, elektriske og magnetiske felter til overflater. Hovedbestanddelen i et atomkraftmikroskop er en veldig liten bjelke (typisk av silisium) med en spiss tupp på undersiden av den ene enden. Når mikroskopet fører bjelken ned mot en overflate vil tuppen gjerne tiltrekkes overflaten eller frastøtes ved kontakt. Dette fører til at bjelken bøyes, og en måling av avbøyningen vil kunne gi et bilde av overflaten i dette punktet. Avbøyningen kan måles enten ved å belyse bjelken med en laser og detektere forflytninger av refleksjonen med en fotodetektor (se Figur 3.17.a) eller ved teknikker som optisk interferometri, piezoelektrisitet, kapasitanssensor eller kvantetunellering. Det hele gjentas i et rastermønster over hele området av prøven som skal avbildes. Størrelsen på avbøyningen av bjelken, og følgelig dannelsen av bildet, er avhengig av hva tuppen og overflaten består av. Oftest utføres skanningen ved at selve måleenheten med bjelke og spiss er festet på enden av en piezoelektrisk sylinder som bøyes med påsetting av spenning. Dette fører til at høyden, slik den ville vært over en flat prøve, vil variere med avbøyningen av sylindren og dette må kompenseres for under behandlingen av dataene.



Figur 3.17: Skjematisk tegning av AFM-bjelke med tupp som føres over overflaten som måles. Avbøyningen kommer av krefter mellom atomene i tuppen og atomene på overflaten og måles i dette eksempelet ved å reflektere en laserstråle fra oversiden av bjelken og måle posisjonen til refleksjonen [50].

I utgangspunktet er det tre grunnleggende måter AFM-tuppen kan benyttes på: Kontaktmodus, tappemodus og ikke-kontaktmodus.

I kontaktmodus er tuppen hele tiden i kontakt med overflaten, og kraften mellom tuppen og underlaget holdes konstant ved å justere høyden mellom bjelken og overflaten hele tiden. Topografien deduseres ved å registrere hvor stor høydejusteringen er til enhver tid. Ulempen er at dette veldig lett kan skade tuppen og også overflaten, og det er vanskelig å få et godt bilde av myke stoffer eller ting som ligger løst på overflaten. I tappemodus settes bjelken i vibrasjon nær resonansfrekvensen sin. Dette gjør at tuppen ikke har konstant kontakt med underlaget, men bare én gang per oscillasjon. Forandringer i topografi vil gi forandringer i svingefrekvens, og høyden over overflaten justeres på tilsvarende måte som for kontaktmodus. Dette sparer både tuppen og prøven for mye slitasje. I ikke-kontaktmodus er ikke tuppen i kontakt med overflaten i det hele tatt. Bjelken oscillerer et lite stykke over prøven, akkurat så nært at tuppen kjenner Van der Waals-kreftene fra overflateatomene. Dette vil gi forandringer i svingefrekvensen, og gi lignende informasjon som for tappemodus. Forskjellen er at ikke-kontaktmodus gir veldig lite (helst ingen) slitasje på verken tupp eller overflate, men kan ofte være sensitiv til væsker som ligger på overflaten. Der kontakt- og tappemodus går gjennom alle væskelag som måtte ligge på overflaten, vil ikke-kontaktmodus gi et bilde av eventuelle væskefilmer oppå selve materialet. Dette kan være en fordel dersom man er interessert i væskelaget, men dersom man er interessert i materialet under er det en ulempe. I denne oppgaven ble det derfor benyttet tappemodus.

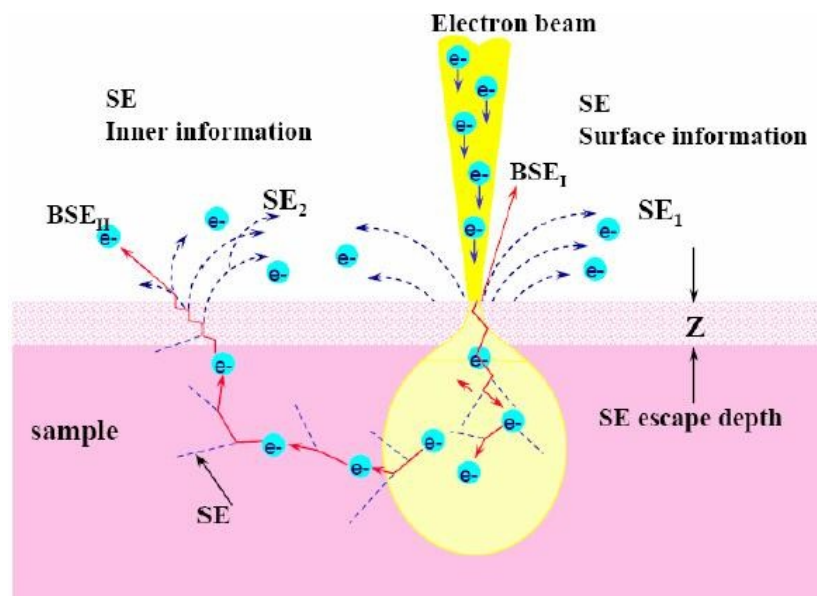
Instrumentet benyttet i oppgaven gir tre typer informasjon i tappemodus: Høyde, amplitude og faseforandring. Hødeinformasjonen kommer av hvor mye instrumentet må heve eller senke AFM-tuppen for å holde konstant refleksjon (eller snarere oscillasjon) av laserstrålen som treffer bjelken, som forklart ovenfor. Amplitudeinformasjon forteller hvor raskt man må endre høyden, og dermed hvor bratt stigningen er. Et bilde som er laget ved å gi lys farge til områder med raskt økende stigning og mørk farge til raskt synkende vil gi et bilde som ser ut som et landskap belyst i samme retning som fartsretningen til nålen, hvilket gir et mer naturlig inntrykk av topografien enn et bilde laget på samme måte fra kun høydeinformasjon. En

faseforandring i bjelkens svingning oppstår hver gang tuppen treffer underlaget, denne forandringen er avhengig av hvor hardt materialet er og vil dermed gi informasjon om hardhet i de forskjellige områdene av prøven.

Ved perspektivfremstillinger av høydedata fra AFM-målinger er det vanlig å forstørre Z-aksen slik at høydeutslagene overdrives og det blir lettere å se strukturer og mønstre. Dette gir imidlertid et uriktig bilde av hvordan overflaten ser ut, og det blir i denne oppgaven spesifisert hvor mange ganger Z-aksen er forstørret der dette har blitt gjort.

3.5.2 Skanningselektronmikroskopi, SEM

Skanningselektronmikroskopi (eng. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) benytter seg av en elektronstråle som skanner overflaten av en prøve i et rastermønster for å gi et bilde av hvordan den ser ut. Det er også mulig å få informasjon om fordelingen av grunnstoffene i de forskjellige delene av prøven. Når elektronene treffer og går inn i prøven kan de spres på to måter: elastisk og uelastisk (se Figur 3.18).



Figur 3.18: Forsjellen på tilbakespredte (elastisk spredte, BSE) og sekundære (uelastisk spredte, SE) elektroner [51].

De elastisk spredte elektronene blir spredt av at de tiltrekkes av den positive elektriske ladningen til kjernene av atomene i prøven [52]. De vil bli avbøyd fra banen sin på samme måte som en komet rundt solen blir avbøyd av tyngdekraften og mange av dem vil bli sendt tilbake omtrent i retningen de kom fra uten å miste noe energi. Disse kalles tilbakespredte

elektroner, og de blir fanget opp av en faststoff-elektrode som ofte sitter som en ring rundt strålegangen for de innsendte elektronene. Ettersom tyngre grunnstoffer har flere protoner i kjernen enn lette grunnstoffer, vil de bøye av en større andel av elektronene slik at de treffer detektoren. Dette gjør at områder av prøven som inneholder tunge elementer ser lysere ut (mer elektroner treffer detektoren) enn områder med lette elementer når man avbilder prøven ved å måle de tilbakespredte elektronene.

De uelastisk spredte elektronene har fått sitt navn fordi de treffer atomene i prøven og gir fra seg energi til elektroner i de innerste skallene til disse (typisk K- og L-skallene). Disse nye (sekundære) elektronene vil da bli sparket ut fra banen sin. De har lav kinetisk energi og vil fort kolliderer med atomene i prøven, men dersom de er nærme nok overflaten (noen få nm) kan de unnslippe ut av prøven. Vel ute av prøven måles de ved at de blir tiltrukket av positivt ladet detektor, typisk en fotoscintillator av typen Everhart-Thornley. Ettersom detektoren er plassert på den ene siden av kammeret vil den få flere elektroner fra de delene av prøven som har overflaten pekende rett mot detektoren enn de delene der overflaten peker vekk fra detektoren. Dette gjør at sekundærelektronene vil gi et veldig godt bilde av topografien til prøven.

Det er imidlertid vanskelig å oppnå fullstendig selektive detektorer, slik at bildet man får fra en detektor påvirkes av både topografi og elementær sammensetning, men i forskjellig grad. Ofte kombineres også opptakene fra de to teknikkene for å gi et helhetlig bilde av prøvens overflate.

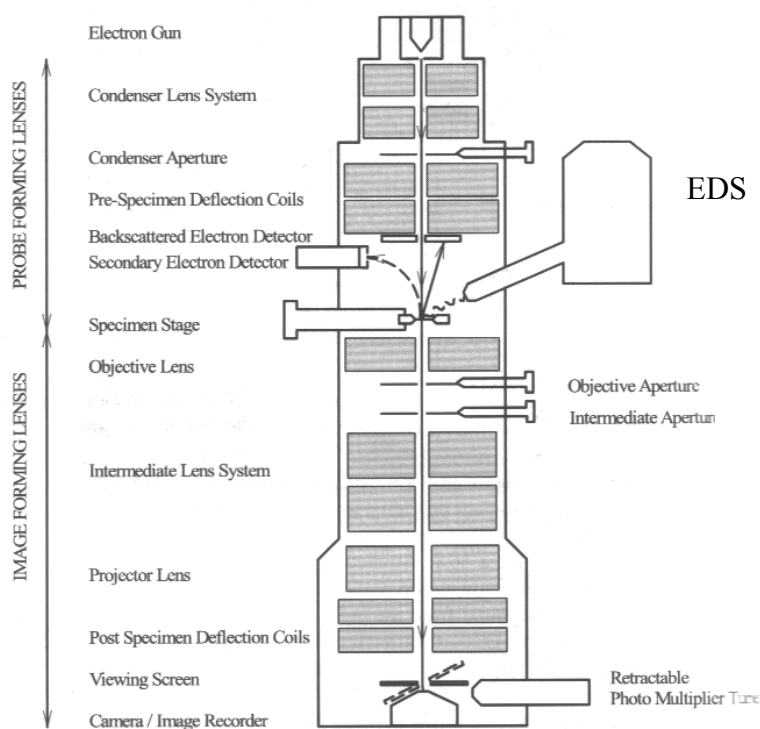
Selv om SEM i utgangspunktet er en teknikk for å analysere overflater kan elektronstrålen, avhengig av materiale og akselerasjonsspenning, trenge flere mikrometer inn i materialet. Dette er særlig viktig når det skal bestemmes hvilke elementer en prøve består av, da dette bruker informasjon fra stråling som kan komme fra dypere lag av filmen enn det man ser på overflaten.

3.5.3 Transmisjonselektronmikroskopi, TEM

Transmisjonselektronmikroskopi (eng. *Transmission Electron Microscopy*, TEM), benytter elektroners bølgenatur slik at man kan avbilde prøver på omtrent samme måte som i et lystransmisjonsmikroskop, men med betraktelig høyere oppløsning. Dette kommer av at elektronene akselereres til en så høy hastighet at bølgelengden blir svært liten, og det blir

mulig å oppnå høy oppløsning i bildet. Figur 3.19 viser en skjematisk tegning av et typisk oppsett i en TEM.

Instrumentet benytter en elektronkilde, gjerne en wolframtråd eller en LaB_6 -krystall, og akselererer elektroner fra denne mot prøven. Elektronstrålen kontrolleres med elektromagnetiske linser for å gi et godt bilde av prøven.

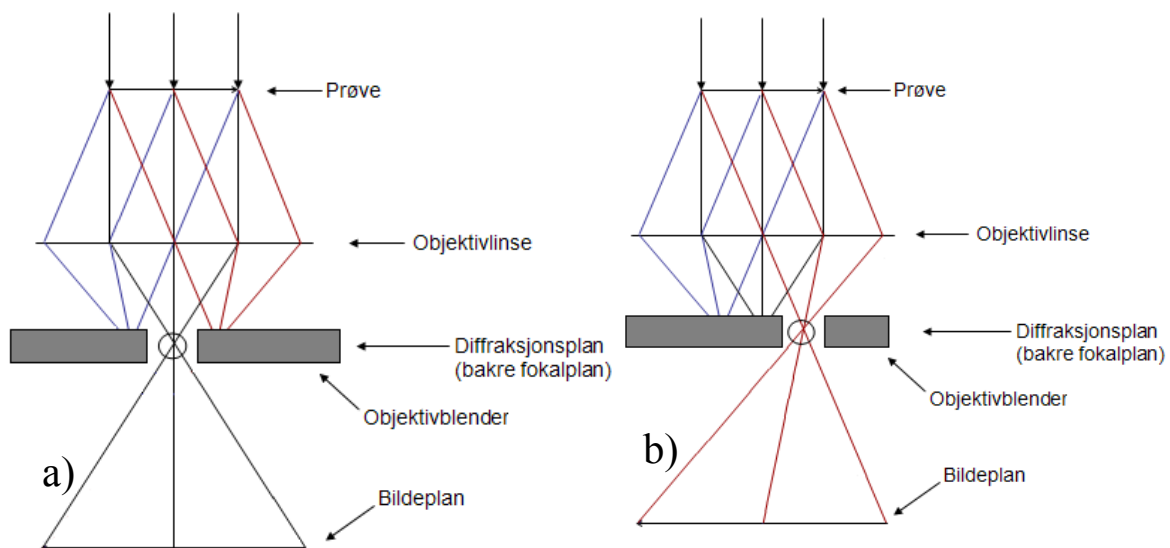


Figur 3.19: Typisk oppsett av TEM med påmontert EDS [53].

TEM kombinerer flere ulike måleteknikker på en gang. Eksempelvis kan avbildning, diffraksjon og ulike former for spektroskopi utføres på ett og samme område av prøven tilnærmet samtidig. En forutsetning for å kunne avbildes i TEM er at prøven er tilstrekkelig tynn. Ofte krever dette prøveprepareringsmetoder som elektropolering, knusing, ioneetsing og lignende. Nanopartikler er ofte små nok til å kunne analyseres i TEM uten annen preparering enn deponering på et TEM-grid. Dette er et millimeterstort kobbergitter med grafittlag som nanopartiklene deponeres på. Da grafitt har en relativt lav atomvekt vil det gi liten spredning av elektronene i TEM, og vil dermed ikke forstyrre avbildningen nevneverdig.

TEM benyttes hovedsakelig til enten avbildning eller diffraksjon. Ved avbildning skapes kontrasten i bildet ved at enkelte områder i prøven sprer elektronene med enn andre. Ved å kun slippe gjennom de som spres lite til avbildningen (se Figur 3.20a) vil partikler og tykke

områder virke mørkere da disse sprer elektronene mer. Dersom elektronene spres ved braggrefleksjon fra en krystall, vil elektronene reflektert fra dette krystallplanet alle gå ut av prøven i samme retning (se Figur 3.20b). Ved å kun slippe gjennom disse elektronene til avbildningen kan man få informasjon om hvilke deler av prøven som har lik orientering av krystallplanene sine. Da alle braggrefleksene fra ett krystallplan samles i et punkt i diffraksjonsplanet, vil en avbildning av dette planet gi informasjon om krystallstrukturen ved elektrondiffraksjon.



Figur 3.20: Strålegang ved a) lysfeltavbildning og b) mørkfeltavbildning.

3.5.4 Stereomikroskopi (Reflektanslysmikroskopi)

Stereomikroskopi er et spesialtilfelle av reflektanslysmikroskopi idet teknikken benytter seg av reflektert lys fra prøven som undersøkes. Dette er velegnet til bruk på prøver som er for tykke eller ugjennomsiktige til at man kan bruke transmisjonslysmikroskopi, for eksempel filmer deponert på silisiumsubstrater. Det som skiller stereomikroskopi fra annen mikroskopi er at lyset reflektert fra prøven sendes i to separate stråleganger til hvert sitt okular. Dette gjør at hvert øye ser prøven fra litt forskjellig vinkel, hvilket ivaretar dybdesynet på en måte som ikke er mulig med andre lysmikroskopiteknikker. Stereomikroskoper har gjerne god dybdeskarphet og stor avstand mellom prøven og objektivet: Dette gjør instrumentet ideelt for å betrakte tredimensjonale strukturer og svært ujevne filmprøver, men betyr også at oppløsningen er mye lavere enn på et tradisjonelt lysmikroskop. Dessuten vil et påmontert kamera kun ta bilde av én strålegang.

4 Eksperimentelt arbeid

4.1 Syntese av tynne filmer med ALD

I denne oppgaven har det blitt deponert tynne filmer av Al_2O_3 ved bruk av TMA⁹ og H_2O som forløpere. Dette er en velkjent syntese både ved denne forskningsgruppen og generelt i ALD-miljøet, og det ble derfor ikke lagt vekt på å utforske dette systemet utover å måle vekstrater og optimalisere pulse- og rensetider. Det ble fortrinnsvis fokusert på å deponere Al_2O_3 ved 85 °C for å kunne brukes til å dekke Alq_3 , men filmer ble også deponert ved 100 °C, 150 °C og 200 °C for å undersøke veksten til Al_2O_3 . Temperaturer og pulseparametere ble bestemt på bakgrunn av resultatene fra undersøkelser som beskrevet i resultater (se kap. 5.1.1).

Alq_3 ble deponert ved bruk av alternerende pulser med TMA og Hq ⁹. Vekstmekanismen vil bli diskutert i kap. 6.1.3. Temperaturer og pulseparametere ble bestemt ut ifra resultater beskrevet i kap. 5.1.2. De deponerte Alq_3 -filmene ble oppbevart i eksikator, der luftfuktigheten ble kontrollert ved bruk av silica gel.

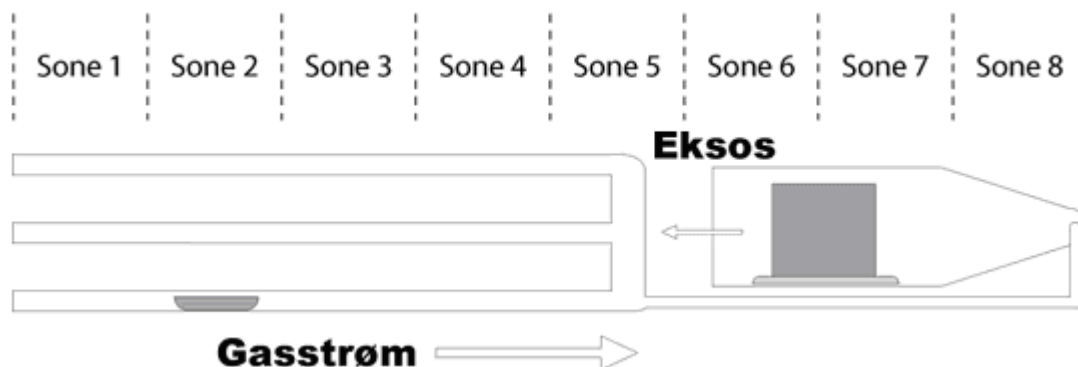
4.1.1 ALD-reaktoren

I denne oppgaven har det blitt benyttet en reaktor laget på verkstedet ved Kjemisk Institutt, UIO, basert på en variant av F-120 Satellite fra ASM Microchemistry. Dette er en flow-type reaktor med laminær gasstrøm og varme vegger¹⁰. Som inert gass har det blitt brukt nitrogen laget av en Nitrox UHPN 3001 med angitt renhet 99,999 %, som videre har blitt renset i en Mykrolis gassrenser for å fjerne oksygen og tørket i et rør med P_2O_5 for å fjerne rester av vann. Denne strømmen kontinuerlig gjennom reaktoren. Reaktoren er delt inn i åtte temperatursoner, der reaksjonskammeret er plassert i området med høyest temperatur. Figur 4.1 viser et vertikalt tverrsnitt av innmaten i reaktoren. Reaksjonskammeret (til høyre i figuren) er der hvor substratene oppbevares. Overskudd av forløpere forsvinner ut i et eksosrør som går til en pumpe som holder trykket nede. Kammeret blir tilført forløpere gjennom to tilførselsrør i fronten av kammeret. Mellom hver forløperpuls renses forløperkammeret og tilførselsrørene med nitrogengass. Hvert av de to tilførselsrørene er

⁹ Se delkapittel 4.1.2 om forløpere for nærmere beskrivelse.

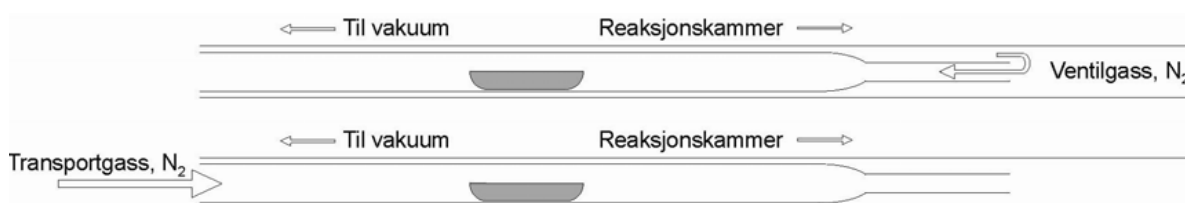
¹⁰ Varme vegger, i motsetning til oppvarmet substrat, gir bedre kontroll av temperaturen til substratet og unngår temperaturgradienter i reaksjonskammeret. Ulempen er at man bruker mer forløper ettersom man deponerer film i hele reaksjonskammeret.

splittet i tre forløperrør som ligger i de mindre varme temperatursonene. Forløperrørene er koblet til eksosen slik at dampende forløpere forsvinner ut i eksosen med mindre de aktivt dyttes inn i reaksjonskammeret av en gass-strøm. For å hindre reaksjon i tilførselsrørene plasseres helst forløperne slik at de to tilførselsrørene inn til kammeret brukes alternerende for å hindre at film deponeres i tilførselsrørene. I denne oppgaven er det benyttet to typer forløpere: Faste forløpere, og flytende forløpere med høyt damptrykk ved romtemperatur.



Figur 4.1: Vertikalt tverrsnitt av tilførselsrørsystemet i reaktoren brukt i denne oppgaven [54]. Figuren viser den ene av to sider, med tre forløperrør der den nederste inneholder en fast forløper lagt i glassbåt. Temperaturen øker fra Sone 1 til Sone 8.

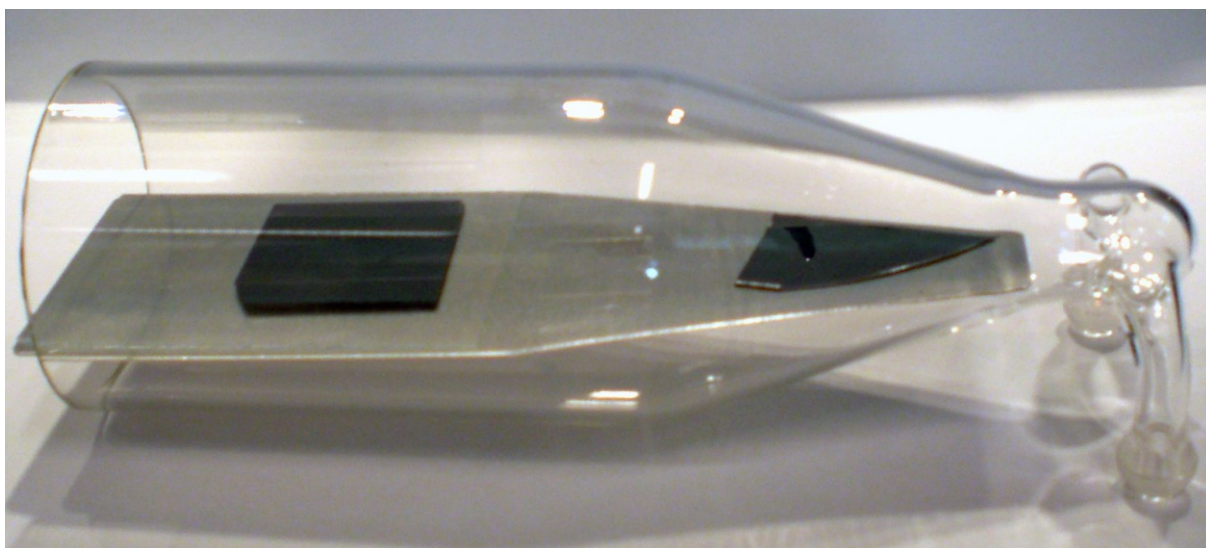
Faste forløpere plasseres inne i forløperrøret i en temperatursone som gir tilstrekkelig damptrykk. Dette trykket bør minst være 0,1 mbar for å gi nok forløper inn i reaksjonskammeret uten å bruke uforholdsmessig lang tid på pulsen. Pulsingen kontrolleres med inerte gassventiler [39] (se Figur 4.2). Inerte gassventiler fungerer ved at en konstant inert gass-strøm av nitrogen på $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ med retning mot eksosen holder forløpergassen på plass i forløperrøret. Når forløperen skal pulses inn settes det på en motsatt rettet gasstrøm (også kalt bæregassen) på $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ som fører forløpergassen inn i reaksjonskammeret.



Figur 4.2: Pulsemekanisme med inert gassventil [54]. Øverst vises situasjonen når ventilen er lukket og nederst situasjonen under innpulsing av forløper.

Da de flytende forløperne i denne oppgaven hadde et relativt høyt damptrykk allerede ved romtemperatur, ble disse plassert i beholdere utenfor reaktoren, og koblet til hvert sitt forløperrør via en elektronisk styrt ventil. Når ventilen åpnes er damptrykket i beholderen tilstrekkelig til å føre forløperen inn i forløperrøret der en inert bæregass fører den inn i reaksjonskammeret på samme måte som for de faste forløperne.

Figur 4.3 viser et reaksjonskammer med typisk oppsett av substrater. Kammeret består av et glassrør med en indre diameter på 5,5 cm som smalner av i fronten. Der er det to tilførselsrør som fører forløperne inn i kammeret. Substratene ligger på en tilskåret plate av aluminium som ideelt sett halverer volumet og gir en bedre utnyttelse av forløperne samtidig som det letter inn- og utføring av substratene.

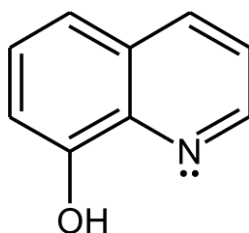


Figur 4.3: Reaksjonskammer med typisk oppsett av substrater.

4.1.2 Forløpere

Det er brukt tre forløpere i denne oppgaven; Trimetylaluminium, H_2O og 8-hydroksoquinolin. Trimetylaluminium $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, i denne oppgaven omtalt som TMA, er vanligvis en dimer ved romtemperatur og atmosfærisk trykk. Imidlertid kan den dissosiere til monomerer ved økt temperatur og redusert trykk [55]. Det blir i denne oppgaven antatt at det er monomeren som er involvert i deponeringsreaksjonen under de rådende betingelsene i reaktoren, slik det er vanlig å anta i det meste av litteraturen i ALD-miljøet. Forløperen er levert av EMF Speciality Chemicals og er av teknisk kvalitet. H_2O ble destillert ved UiO til Type-2 renhet.

8-hydroksyquinolin med 99% renhet produsert av Fluka AG ble benyttet, og blir i denne oppgaven omtalt som Hq. Figur 4.4 viser en skjematisk fremstilling av forløperen.



Figur 4.4: Skjematisk fremstilling av 8-hydroksyquinolin.

4.1.3 Substrater

I denne oppgaven ble det benyttet glassplater med et areal på $5.1 \times 7.6 \text{ cm}^2$ og en tykkelse på 1 mm som et plant underlag, og for å gi en rask indikasjon på om film hadde blitt deponert eller ikke. For prøver til røntgendiffraksjon i $\theta/2\theta$ -konfigurasjon ble det brukt små dekkglass med et areal på $18 \times 18 \text{ mm}$ og en tykkelse på 0.1 mm. Det ble også brukt substrater av énkrySTALLinsk silisium kuttet i (111)-retningen. Disse hadde et areal på ca. $3.5 \times 3.5 \text{ cm}^2$ og en tykkelse på 0.7 mm, med én side polert. Disse substratene er godt egnet til tykkelsesmålinger med XRR og ellipsometri. For prøver som skulle gjennom UV-VIS målinger ble det også benyttet kvartssubstrater kuttet i (0001)-retningen, med varierende areal på mellom 0.75 og 1 cm^2 og en tykkelse på 0.7 mm.

Silisiumsubstratene og kvartssubstratene leveres rene og ble derfor ikke vasket før bruk. Glassubstratene ble vasket med etanol ettersom dette var tilstrekkelig for bruken i oppgaven. Eventuelt støv ble fjernet med trykkluft (N_2) før substratene ble lagt inn i reaksjonskammeret.

4.2 Behandling av nanopartikler

Nanopartiklene som ble benyttet var av typen Lumidot™ CdSe 560, 5 mg/ml, fra Sigma-Aldrich Co. med et oppgitt emmisjonsmaksima ved 560 nm og en gjennomsnittlig diameter på 4.5 nm. Partiklene ble levert dispergert i toluen der de er stabilisert ved at overflaten er dekket av surfaktanten heksadecylamin.

I hele oppgaven, unntatt der surfaktantene ble forsøkt fjernet, ble det benyttet en SOL¹¹ der de innkjøpte nanopartiklene var tynnet ut i ekstra toluen i volumforholdet 1:6 av innkjøpt SOL til ekstra tilsatt toluen. Denne ble også brukt som utgangspunkt for forsøkene på å fjerne surfaktanter.

For å fjerne surfaktanter ble 1 g av SOL'en med nanopartikler utblandet i etanol i vektforholdet 1:9 og utsatt for ultralyd i 5 minutter før sentrifugering, deretter ble løsningen helt av mens partiklene ble liggende igjen i begeret (dekantering), før 15 minutter ultralyd i 10 mL ny etanol for å redispergere partiklene i denne.

4.2.1 Ultralydbad

Ultralydbadet som ble brukt var en Branson 2510.

4.2.2 Sentrifugering

Til sentrifugering ble det benyttet en Beckman Coulter av type Allegra X-22R Centrifuge. Det ble benyttet en rotasjonshastighet på 12000 rpm i 10 minutter for samtlige sentrifugeringer.

4.2.3 Deponering på substrater

4.2.3.1 Pådrypping

3 dråper med SOL ble dryppet på midten av et substrat og latt tørke i luft. For deponering på TEM-grid ble det benyttet 1 dråpe.

¹¹ SOL (eng. *Solid On Liquid*). Ettersom nanopartikler dispergert i en væske/løsning ikke er løst opp kalles dette en SOL.

4.2.3.2 Rotasjonsbelegning

Det ble i denne oppgaven benyttet en WS-400A-6Npp/Lite fra Laurell tech. Co. til rotasjonsbelegning. Rotasjonsbelegning på silisiumsubstrat ble gjennomført ved å gjennomføre følgende tre faser etter hverandre, det ble brukt 3 dråper i pådrypningssteget:

Tabell 4.1: Parametere benyttet i rotasjonsbelegning

	Pådrypning	Rotasjonsbelegning	Avdampning av løsemiddel
Tid (s)	15	20	20
rpm ¹²	200	1000	200

4.2.4 Undersøkelser av stabilitet mot H₂O ved 85 °C

Pådryppede prøver av behandlede og ubehandlede partikler på silisium ble lagt i ampuller av silikaglass, der H₂O ble introdusert i halvparten mens resten ble fullstendig evakuert. Samtlige ble varmet opp til 85 °C og holdt der i 3 timer før ampullene ble knust, og luminescensmålinger ble utført ved romtemperatur.

4.3 Instrumenter brukt til karakterisering

Bilder av prøver som ikke er tatt i forbindelse med en spesiell karakteriseringsteknikk er enten tatt med et Canon Digital IXUS kompaktkamera, eller et Logitech Portable Webcam C905 webkamera brukt til rutineregistrering av prøver.

4.3.1 Karakterisering av vekstparametere og tykkelse

4.3.1.1 QCM-analyse

In situ-analyse for å sammenligne vekstrate og bestemmelse av pulse- og rensetider ble utført ved hjelp av QCM-analyse, med oppsettet beskrevet i kap. 3.3.1. Analysedata ble logget med en Maxtek.inc datalogger og programmet Labview. Kvartskrystallene som ble benyttet var AT-kuttete, 6 MHz kvartskrystaller med gullelektroder.

QCM-analysen gir data i form av frekvensendring. Denne tilsvarer masseendringen kommer av økt tykkelse på filmen, og kan dermed brukes som analog til denne. Dette forutsetter en konstant temperatur i reaktoren, og dette har blitt tilstrebet i alle QCM-analyser.

¹² rpm – rotasjoner per minutt

4.3.1.2 Røntgenreflektometri, XRR

Røntgenreflektometri ble utført med et instrument av typen Siemens D5000 som benytter Cu $K\alpha_1$ -stråling (IUPAC-notasjon: K-L₃) [56]. Instrumentet benytter en kort Sollier-slit med motorisert detektorslit og silisiummonokromator. Analysen ble utført med 20 verdier fra 0° til 1,2°, og diffraktogrammene er senere tilpasset med programmet Refsim levert av Bruker Analytical X-ray systems. De fleste Alq₃-filmene var ikke jevne nok til å måles med røntgenreflektometri.

4.3.1.3 Ellipsometri

Ellipsometriske målinger ble utført med et Rudolph Auto EL NIR-3 ellipsometer.

4.3.2 Spektroskopi- og diffraksjonsteknikker

4.3.2.1 Røntgenfotoelektron-spektroskopi, XPS

For XPS-målinger ble det benyttet en Kratos Axis Ultra^{DLD} med Monokromatisk Al $K\alpha$ -stråling (IUPAC notasjon: K-L_{2,3}) [56]. Instrumentets oppløsning er på 0.55 eV målt for halvverdibredde til Ag 3d_{5/2}. Prøvene ble montert med elektrisk ledende karbontape på prøveholderen og ble analysert under et trykk på $2 \cdot 10^{-7}$ Torr og *pass energy* på 80 eV.

Prøvene som ble analysert, KH 94 og KH 87, var begge laget for å være ren Al₂O₃, men ble undersøkt med XPS for å se etter forurensning av Alq₃. KH 142 ble brukt som Alq₃-standard, og KH 9 ble brukt som Al₂O₃-standard. Spektrene ble korrigert i ettertid for eventuell forskyvning av spektra på grunn av oppladning.

4.3.2.2 Fotoluminescensspektroskopi

Lyskilden som ble benyttet var en He-Cd laser av type KIMMON IK3101R-D som gir lys med bølgelengde 325 nm (UV-lys). Strålen har en gaussisk intensitetsprofil med en diameter på om lag 1.0 mm ved $1/e^2$.¹³

Luminescensen fra prøven fanges opp av en linse som samler opp lyset fra det bestrålte området på prøven. Hvor dette området befinner seg i forhold til linsen bestemmer hvor mye

¹³ $1/e^2$ betyr at omkretsen er bestemt til å ligge der intensiteten av strålen avtar til 13.5 % av den maksimale intensiteten i midten av strålen ($I = I_{\text{maks}}/e^2$).

lys som samles opp. Da utstyret må opplinjeres hver gang en ny måleserie gjøres vil dette, sammen med eventuelle ujevnheter i prøven, gi noe usikkerhet i den målte intensiteten selv om det er tilstrebet å holde alle parametere like mellom hver måleserie.

For å beskytte Alq_3 -prøvene mot for høy intensitet ble det benyttet filtre mellom laserkilden og prøven i nær sagt alle målinger på Alq_3 . Det ble benyttet tre filtre av merke Balzers montert i serie. Modellbetegnelse og transmisjon i prosent var som følger: No 4 – 53.0 %, No 10 – 4.8 %, No 12 – 1.1 %. Dette gav en målt innstrålt effekt mot prøven på 1.27 W/m^2 .

De fleste Al_2O_3 -prøvene ble undersøkt med bare ett filter, No 12. Dette gav en målt innstrålt effekt på 72.0 W/m^2 . Resten av prøvene, inkludert CdSe-nanopartiklene, ble bestrålt uten filtre. Dette gav en målt innstrålt effekt på 9800 W/m^2 . Opptak av spekteret fra CdSe-nanopartiklene ble konsekvent gjort etter 2 minutters belysning, grunnet degradering av luminescens (se kap. 5.2.1.1).

For opptak av spekteret ble det benyttet et fiberoptisk spektrometer av typen USB4000 fra Ocean Optics Inc, med tilhørende program OOIBase32 v2.0 på en vanlig PC. Spektrometeret har en lineær CCD-array for opptak av bølgelengder i området 350-1000 nm. En elektronisk svakhet ved detektoren gjør at den av og til registrerer for høye intensiteter i begrensede områder av spekteret. Dette er imidlertid lett å oppdage da det gir en markant diskontinuitet i spekteret.

4.3.2.3 Røntgendiffraksjon, XRD

I denne oppgaven ble det benyttet to forskjellige diffraktometere for å forsøke å bestemme den krystallinske strukturen til prøvene, begge er av typen Siemens D5000 og benytter $\text{Cu K}\alpha_1$ -stråling (IUPAC notasjon: K- L_3) [56].

Diffraktometeret DIFF2 har blitt forsøkt brukt til å karakterisere krystallstrukturen til filmer av Alq_3 på silisiumsubstrat. Instrumentet er utstyrt med et Göbelspeil som ideelt sett fungerer som både monokromator og optikk for å lage parallell stråling. Detektorsystemet er en scintillasjonsteller. Ved opptak til GIXRD ble det benyttet en lang Sollier-slit med nikkelfolie på detektorsiden for å filtrere bort $\text{Cu K}\beta$ -stråling (IUPAC notasjon: K- $\text{M}_{2,3}$) [56]. Analysen ble utført med 2θ -verdier fra 5° til 25° . Ved alle andre opptak ble det brukt en kortere Sollier-slit med motorisert detektorslit og en silisiummonokromator.

Diffraktometeret DIFF3 har også blitt brukt til å karakterisere filmer av Alq_3 deponert på glasssubstrat. Det ble ikke analysert filmer på silisiumsubstrat da instrumentets detektor ikke tåler intensiteten som ville komme av en refleksjon fra silisiumsubstratet. Instrumentet har Bragg-Brentano optikk og analysen ble utført med 2θ -verdier fra 3° til 40° .

4.3.2.4 FT-IR

FT-IR-analysene ble utført med et Bruker VERTEX 80 FT-IR-spektrometer. Prøvene som ble målt var alle deponert på silisiumsubstrater med upolert bakside, og et ubehandlet silisiumsubstrat ble derfor brukt som standard for å trekke fra bakgrunnsspekteret fra substratet.

4.3.2.5 EDS

Teknikken ble brukt for å finne ut hvilke grunnstoffer som er tilstede under SEM-mikroskopi (se kap. 4.3.3.3). Dette ble gjort med mikroskopets energidispersive spektrometer (EDS) av typen EDAX.

4.3.3 Mikroskopi

4.3.3.1 Steromikroskopi

Stereomikroskopet som ble benyttet var av typen Olympus SZH. Belysningskilden var en Olympus Highlight 2000 med 90 W halogenpære og fiberoptisk kabel til ringbelysning montert på objektivet. Bildene ble tatt med et Canon EOS D30 speilreflekskamera og er korrigert for hvitbalanse i ettertid. To forstørrelser ble benyttet: 7,5 ganger forstørrelse for oversiktsbilder og 64 ganger forstørrelse for detaljer.

4.3.3.2 AFM

Til atomkraftmikroskopi ble det brukt et NanoScope Dimension 3100 fra Digital Instruments. Instrumentet ble kjørt i tappemodus og tuppen som ble brukt var av énkrySTALL silisium (TESP). Instrumentet er følsomt for vibrasjoner. Noen opptak skjedde samtidig med bygningsarbeider i nærheten, som gir opphøyde linjer eller områder der verdiene er høyere enn resten. Disse går parallelt med fartsretningen til AFM-tuppen og gjenkjennes ved at de forandrer posisjon for hver gang bildet skannes på nytt.

4.3.3.3 SEM

I dette arbeidet ble det benyttet et FEI Quanta 200 FEG ESEM elektronmikroskop for å studere filmenes mikrostruktur. Det er et feltemisjonsmikroskop som kan ta bilder med to forskjellige detektorer, en for tilbakespredte elektroner (SSD) og en for sekundærelektroder (ETD). Elektronenes akselerasjonsspenning kan varieres fra 0,1 til 30 kV. Opptakene ble gjort under vakuum.

4.3.3.4 TEM

I dette arbeidet ble det benyttet et mikroskop av typen JEOL 2010F, med en akselerasjonsspenning på 200 kV. Instrumentet har en ultra-høyoppløsningsobjektivlinse som gir atomær oppløsning i bildet.

5 Resultater

Dette kapitlet tar for seg resultatene av det eksperimentelle arbeidet som ble gjort i oppgaven. Kapitlet er delt inn i to hoveddeler, der den første omhandler tynne filmer av Al_2O_3 , Alq_3 og forsøk på å dekke Alq_3 med et beskyttende lag av Al_2O_3 , og den andre dreier seg om deponering av CdSe-nanopartikler på substrater og inkorporering av disse i Al_2O_3 . I resultatkapitlet er det valgt å ta med noe diskusjon rundt enkelte av forsøkene for gjøre det lettere å følge forsøkene og tankegangen bak disse.

5.1 Syntese og karakterisering av tynne filmer av Al_2O_3 og Alq_3

I dette delkapitlet presenteres først syntesen av Al_2O_3 , Alq_3 , Alq_3 dekket med Al_2O_3 og observasjoner som er gjort under syntesen som kan være viktige for å forstå systemet. Deretter følger resultater fra karakteriseringen av de deponerte materialene i tilsvarende rekkefølge. En seksjon om ukontrollert vekst av Al_2O_3 er lagt helt til sist, da det kan være nødvendig å være godt kjent med egenskapene til både Al_2O_3 og Alq_3 for å kunne gjøre bruk av observasjonene rundt dette spesialtilfellet.

5.1.1 Syntese av tynne filmer av Al_2O_3

I denne oppgaven har det blitt deponert tynne filmer av Al_2O_3 ved bruk av trimetylaluminium (TMA) og H_2O som forløpere.

5.1.1.1 Vekstrater

Vekstrate ble beregnet ved å måle filmtykkelse med XRR og dele på antall sykler. Vekstratene presenteres i Tabell 5.1.

Tabell 5.1: Vekstrate, optisk tetthet og ruhet beregnet fra XRR-målinger.

Temperatur	85 °C	185 °C	200 °C
Vekstrate (pm/syklus)	142	154	151

I flere grupper av forsøk hadde filmene tilsynelatende en merkbart høyere vekstrate enn det som opprinnelig ble målt. Filmtykkelsen ble da målt med både XRR og ellipsometer, og vekstraten kunne komme opp i over 174 pm/syklus ved 185 °C. Ofte er slik ukontrollert vekst et tegn på at lekkasje av forløpere inn i reaksjonskammeret, for eksempel på grunn av utette ventiler. Dette kan gi reaksjoner i gassfase og ukontrollert vekst. Det ble derfor forsøkt flere

ventilskifter og lekk søking av reaktoren med heliumgass. Et fåtall mindre lekkasjer ble tettet, og gjentatte lekk søk kunne ikke påvise lekkasjer. Fenomenet så imidlertid ikke ut til å la seg påvirke av dette. Det vil bli presentert et forslag til en mulig årsak bak den høyere vekstraten, og hvorfor den var tilstede i lengre perioder for så å forsvinne igjen, i diskusjonen i kap. 6.3.

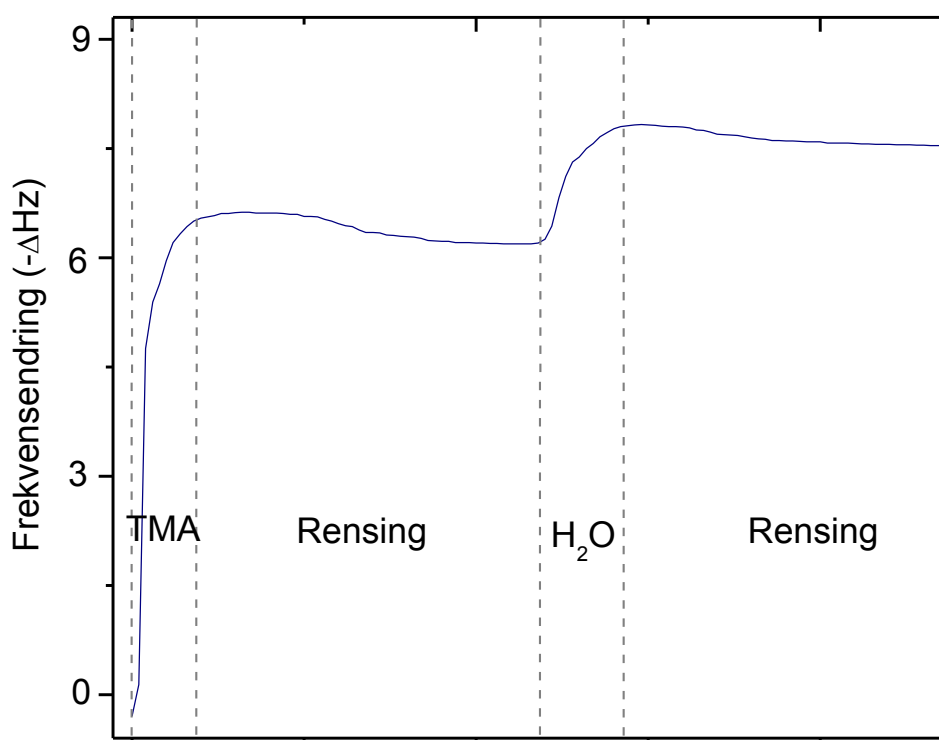
5.1.1.2 Pulseparametere

Den høye vekstraten lot seg imidlertid påvirke av å øke rensetidene mellom hver syklus, selv om filmene fortsatt av og til kunne vise antydninger til tykkelsesgradienter. Hvor mye rens tiden måtte økes for å dempe den ukontrollerte veksten var avhengig av temperatur. Ved 85 °C måtte de økes til over 10 sekunder etter TMA og 15 sekunder etter H₂O. Dette er betydelig lengre enn de 5 og 6 sekundene som var tilstrekkelig i periodene med kontrollert vekst, selv om det ikke er uvanlig å finne slike rens etider i litteraturen [57]. I periodene med kontrollert vekst ble det unntaksvis deponert jevne filmer med rens etider etter TMA på helt ned til 2 sekunder og rens etider etter H₂O på 4 sekunder ved 85 °C, men disse filmene var vanskelige å reproducere.

Al₂O₃ ble deponert ved bruk av følgende pulseparametere:

Tabell 5.2: Pulse- og rens etidene for deponering av Al ₂ O ₃				
Puls	TMA	Rens	H ₂ O	Rens
Tid (ms)	600	5000	1000	6000

Figur 5.1 viser pulse og rens etider for TMA og H₂O ved 85 °C for en film med kontrollert vekst.



Figur 5.1: Pulse og rensesetider ved 85 °C. TMA pulses inn i 0.6 sek, deretter damper overskuddet av under 5 sek rensing før H₂O pulses inn i 1 sek og overskuddet damper av i 6 sek.

I periodene med uregelmessig vekst var det også flere av prøvene som var dekket av noe som kunne se ut som hårete støv på overflaten. Dette fenomenet ble nærmere undersøkt og er beskrevet i detalj i kap. 5.1.7.

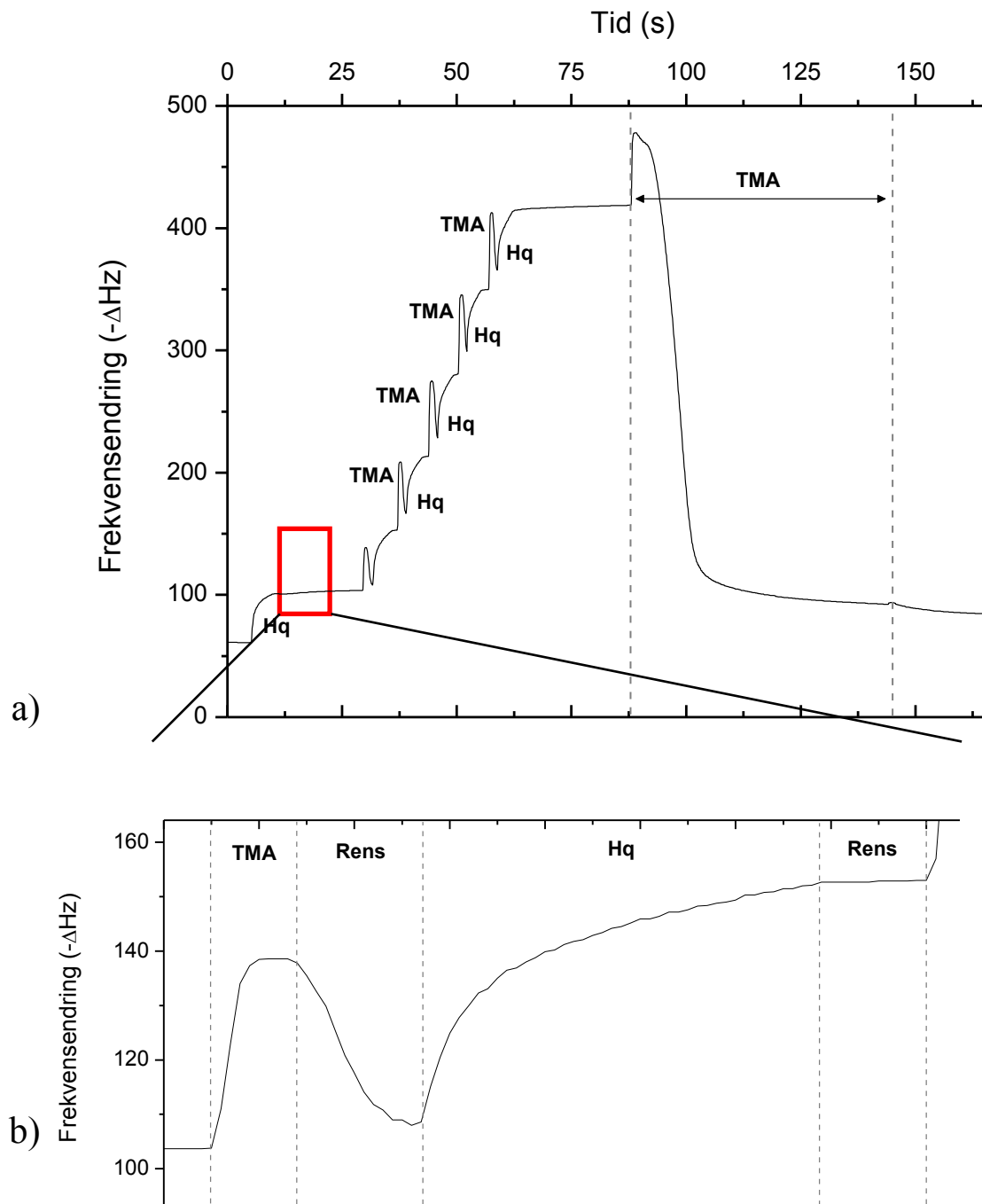
5.1.2 Syntese av tynne filmer av Alq₃

ALD-teknikken blir generelt sett ikke ansett å være egnet for syntese av molekulære forbindelser som Alq₃, og i det påfølgende presenteres resultater fra syntesen som danner grunnlaget for diskusjonen i kap. 6.1.3 om hvordan reaksjonen egentlig skjer.

5.1.2.1 Påvisning av etsereaksjoner av Alq₃ med *in-situ* QCM

Mange av forsøkene på å deponere Alq₃ resulterte i gradienter i filmtykkelse både på substratet og i kammeret generelt. Den bakre delen av kammeret var dekket av film, men lengst fremme der forløperne kommer inn var kammeret tilsynelatende helt rent. For å studere mulige reaksjoner som gir opphav til dette, samt mekanismene bak, ble det utført *in-situ* QCM-studier.

Figur 5.2 viser resultatet av QCM-analysen. En Alq_3 -film ble bygget opp ved først å mette overflaten med TMA før alternerende pulser av Hq og TMA førte til deponering av film gjennom seks syklar. Den første Hq-pulsen ble holdt lang for å undersøke om filmen etses av denne. Hq-pulsene viser relativt jevn økning i masse, og gir en stabil overflate under rensesteget. Etter at filmen er deponert ventes det for å konstatere at systemet er stabilt før en lang TMA puls introduseres, hvilket fører til en stor senkning av massen. Dersom forskjellen i frekvens før og etter forsøket kun kommer av masse som sitter igjen på overflaten, tilsvarer dette om lag halvparten av den første Hq-pulsen, hvilket vil si at nesten all film er borte.



Figur 5.2: QCM analyse av TMA som etser Alq_3 . a) Overflaten er i utgangspunktet mettet etter en TMA-puls før Alq_3 deponeres med vekselvis Hq- og korte TMA-pulser. Etter den siste Hq-pulsen stabiliseres systemet før en lang TMA-puls etser bort tilnærmet alt. b) Forstørret bilde av én sykel som viser pulsing av TMA, rensing, pulsing av Hq og rensing før neste syklus.

Resultatet vist i Figur 5.2 vil bli brukt i kap. 6.1.3 for å bygge en hypotese om hvordan vekstmekanismen for deponering av Alq_3 kan være.

5.1.2.2 Vekstrater

Vekstraten til Alq_3 ble regnet ut ved å måle filmtykkelse med ellipsometri og dele på antall sykler. Grunnet filmenes ujevne struktur (se kap. 5.1.5) er det vanskelig å få nøyaktige resultater. Vekstrater ble regnet ut til å ligge et sted i intervallet 600-1000 pm/syklus ved 85 °C. XRR målinger av en av de jevneste filmene gav antydning til en vekstrate i nærheten av 800 pm/syklus ved samme temperatur. Brytningsindeks på ca. 1.6 for lys med 360 nm bølgelengde.

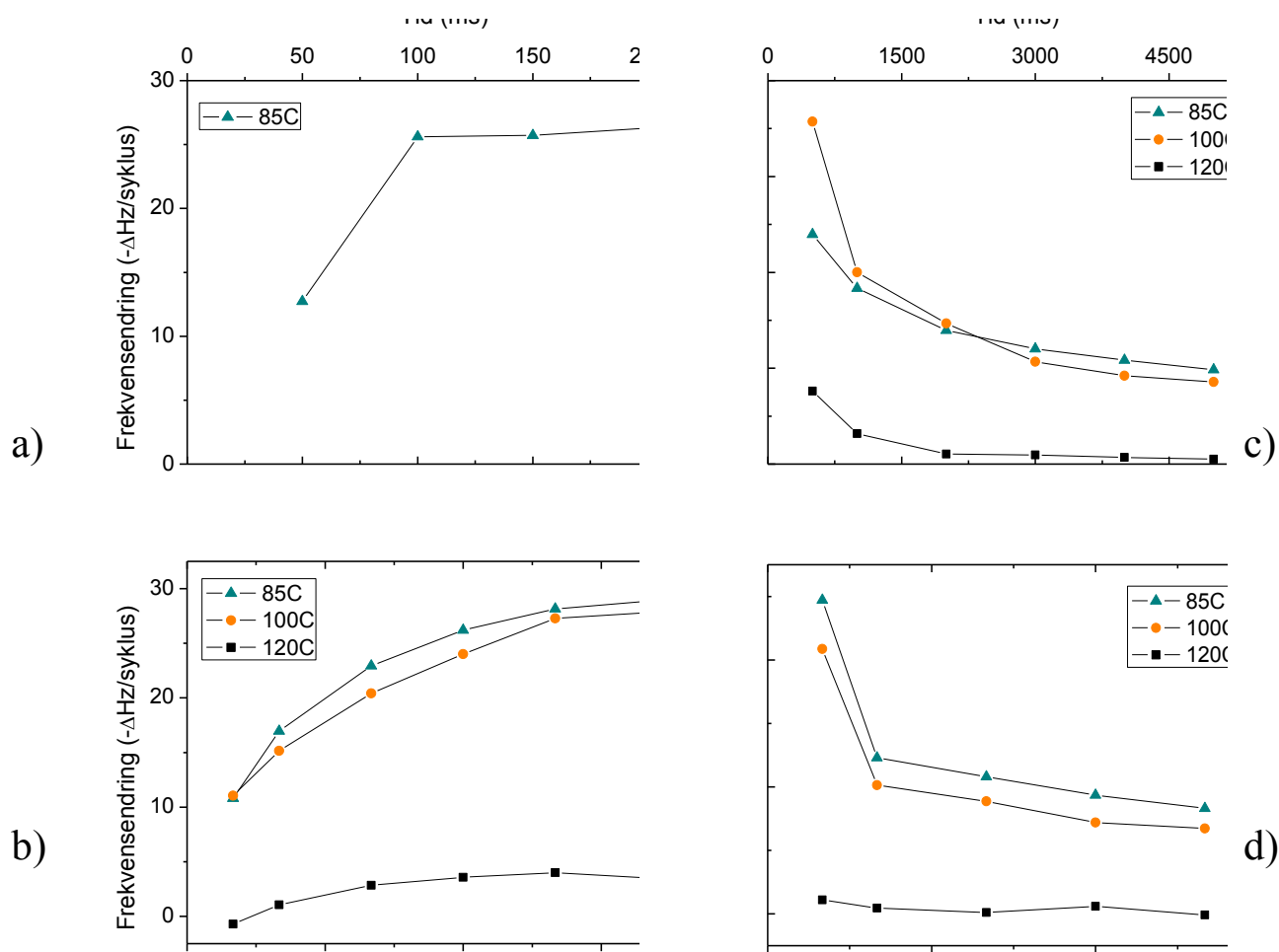
5.1.2.3 Pulseparametere

Forskjellige pulsetider og rensetider for forløperne ble undersøkt med QCM-analyse ved hhv. 85, 100 og 120 °C for å bestemme den øvre temperaturgrensen for deponering av Alq_3 .

Det ble kun eksperimentert med endringer av TMA-pulsen ved 85 °C, og da ikke over 200 ms lange pulser grunnet dens potensielt ødeleggende effekt på filmen.

Figur 5.3 viser veksthastighet per syklus som funksjon av forskjellige pulse- og rensetider. Ved 85 °C stabiliserer veksten seg når TMA har en pulsetid på 150 ms, og denne verdien ble brukt i de påfølgende deponeringer. Ved 120 °C er vekstraten veldig lav. Vekstratene ved 85 °C og 100 °C er veldig like og kan antyde den øvre enden av et temperaturvindu for Alq_3 . Det ble derfor besluttet å benytte 85 °C som deponeringstemperatur for Alq_3 i oppgaven.

Hq-pulsen nærmer seg metning ved 5 sekunders pulsetid, selv om den ikke når metning fullstendig. Det later også til at ingen av rensestegene går fullstendig i metning, selv om de til praktiske formål kan anses som å være selvbegrensende. Filmveksten var forholdsvis jevn selv over mange sykler.



Figur 5.3: QCM-analyse av veksthastighet som funksjon av tidsutstrekningen av henholdsvis pulsing av forløper a) TMA og b) Hq, og renseperioden etter c) TMA og d) Hq.

På bakgrunn av disse undersøkelsene ble det valgt å bruke følgende pulse- og rensetider for deponeringen av Alq_3 :

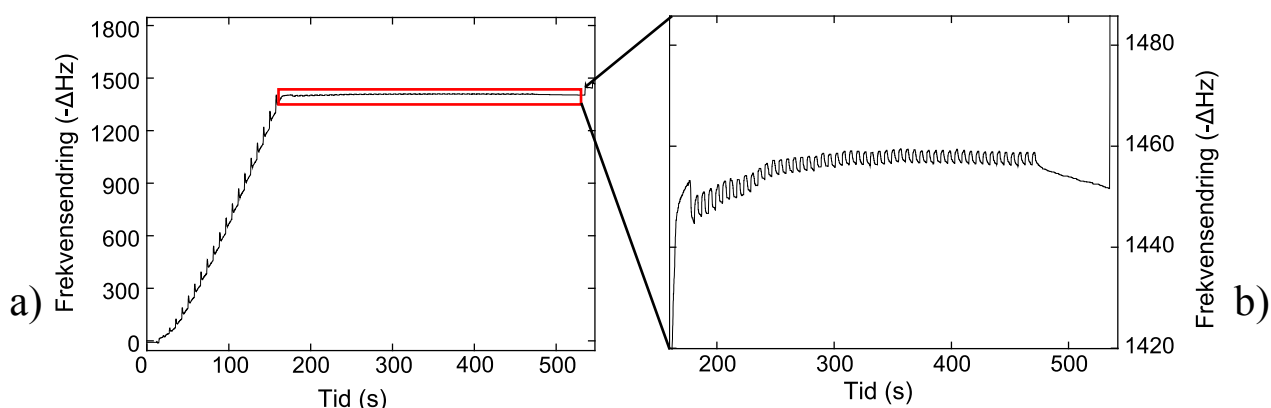
Tabell 5.3: Pulse- og renseparametere for deponering av Alq_3				
Puls	TMA	Rens	Hq	Rens
Tid (ms)	150	2000	4000	1500

5.1.3 Syntese av tynne filmer av Alq_3 inkorporert i Al_2O_3

For å inkorporere Alq_3 i Al_2O_3 ble det først deponert Alq_3 -filmer som deretter ble dekket med Al_2O_3 ved ALD-prosessen mens materialet fortsatt var i reaktoren.

5.1.3.1 Undersøkelse av reaksjon mellom Alq_3 og H_2O med *in-situ* QCM

QCM-undersøkelser *in-situ* fremstil i Figur 5.4 viser at Alq_3 ikke gir tegn til å reagere med H_2O under betingelsene som er rådende under deponeringen. Den foreslåtte reaksjonsmekanismen i litteraturen (se kap. 2.5.1.4) innebærer at Hq spaltes av Alq_3 -molekylet og erstattes av en relativt mye mindre OH-gruppe. Ettersom Hq allerede sublimerer ved lavere temperatur enn det reaksjonskammeret holder (75°C) er det rimelig å anta at det burde dampe av og føre til en merkbar nedgang i masse så lenge H_2O ble tilført. En slik masseendring ble ikke observert.



Figur 5.4: *In-situ* QCM-analyse som viser 50 H_2O pulser på en Alq_3 -film. a) Viser en Alq_3 film som bygges opp av 20 sykluser, før H_2O blir introdusert. b) Viser et utsnitt av hvordan H_2O syklene fører til en liten økning i masse, som stabiliseres og deretter forsvinner igjen når pulsingen opphører.

Denne observasjonen vil senere bli brukt i kap. 6.1.5 for å underbygge en hypotese som forsøker å forklare observasjoner gjort under karakteriseringen, slik som at prøvene skifter farge fra hvit til gul etter kort tid dersom den tas fra inert atmosfære ut i luft og at luminescensen går mot lengre bølgelengder over tid i luft.

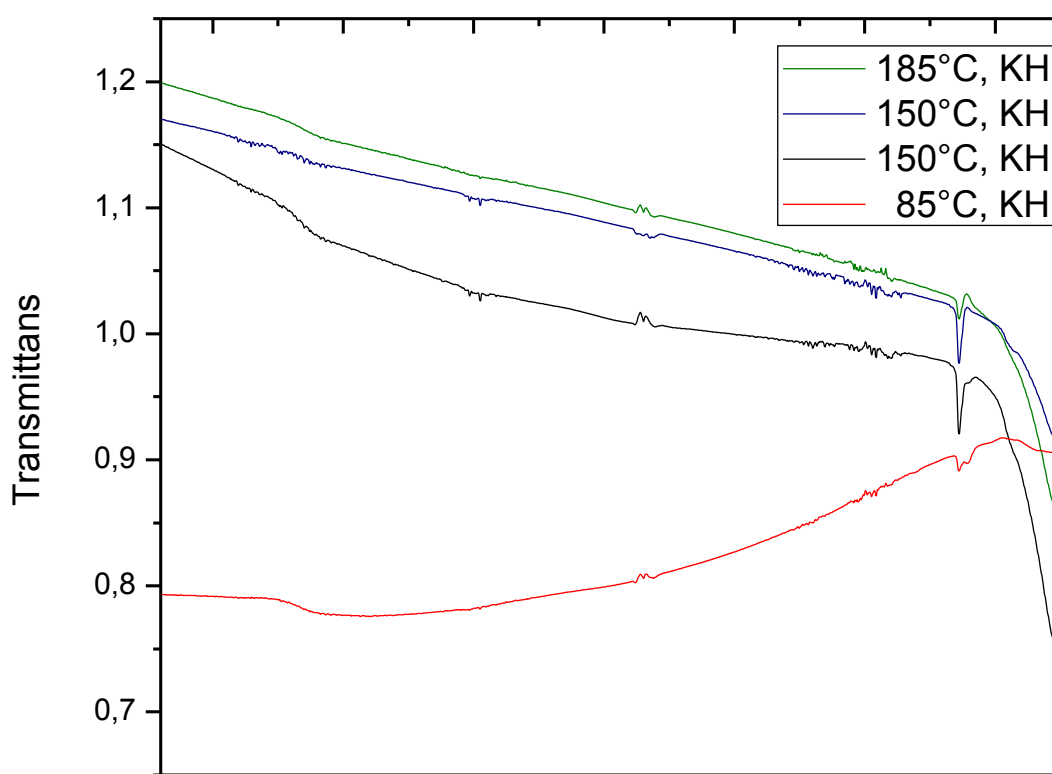
5.1.4 Karakterisering av Al_2O_3

Ren Al_2O_3 har i denne oppgaven primært blir brukt som en standard for sammenligning med de andre. Materialet har også blitt analysert med FT-IR-spektroskopi og AFM.

5.1.4.1 FT-IR-spektroskopi

Noen FT-IR målinger av Al_2O_3 -filmer er vist i Figur 5.5. Det ses tydelig en absorpsjon ved 1140 cm^{-1} og også et bredere bånd mellom $450\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ fra Al-O bindingen i amorf Al_2O_3 . Disse absorpsjonene er sterkere for to av filmene (KH 50 og KH 110), og har antakelig

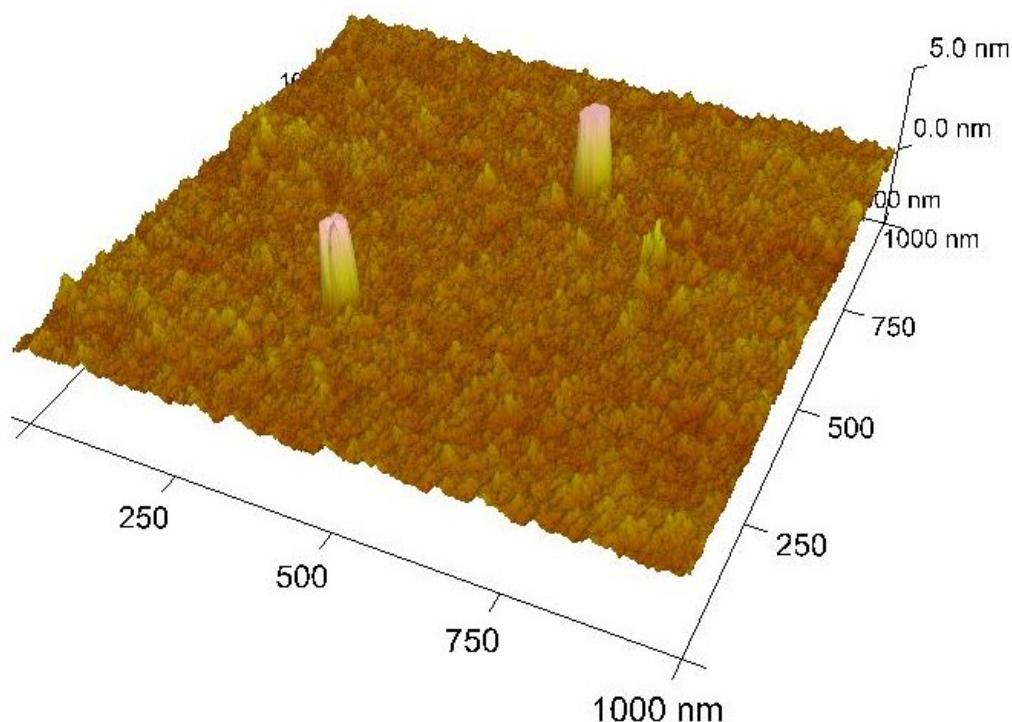
sammenheng med at disse er tykkere [58]. Filmene har små absorpsjonstopper i området $1400\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ hvis posisjoner faller sammen med absorpsjon som er kjent fra karbonatforurensninger eller aromatiske forbindelser. Filmen KH 8 deponert ved 85°C har en merkbart forskjellig helning på kurven fra de andre, enda filmen skal være av samme tykkelse som KH 107, målt med XRR. Dette kan falle sammen med at filmen antakelig har lavere optisk tetthet.



Figur 5.5: FT-IR-spektra av Al_2O_3 filmer deponert på silisiumsubstrat.

5.1.4.2 AFM

AFM-målinger viste at de vellykkede Al_2O_3 -filmene hadde en jevn overflate (se Figur 5.6). Filmen har en ruhet på rundt $0,26\text{ nm}$.



Figur 5.6: Perspektivfremstilling av overflaten til Al_2O_3 laget med data fra AFM. De hvite søylene kommer av støvkorn på overflaten. Merk at Z-aksen er forstørret 50 ganger.

5.1.5 Karakterisering av Alq_3

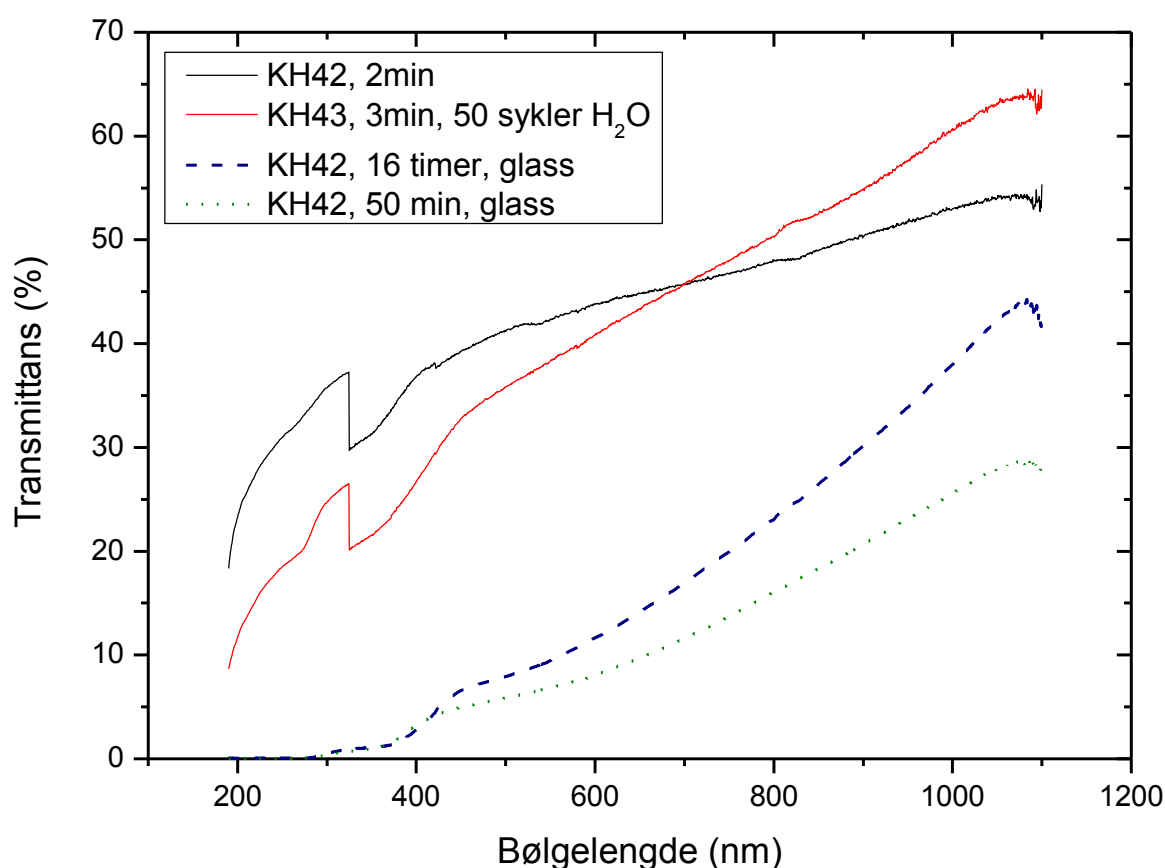
Alq_3 er et av oppgavens to hovedmaterialer på grunn av sin evne til å absorbere UV-lys og sende ut lys ved lengre bølgelengder, og er også interessant på grunn av sin følsomhet for fuktighet. Det har derfor blitt gjort undersøkelser av materialets stabilitet ovenfor fuktig luft med UV-VIS-spektroskopi og særlig fotoluminescensspektroskopi. Det har blitt undersøkt hvordan Alq_3 degraderer over tid, og også gjort forsøk på å finne ut hvilke isomerer og krystallstrukturer Alq_3 har gjennom livsløpet sitt.

Da prøvenes egenskaper later til å være avhengig av hvor lenge de har blitt eksponert for luft som inneholder H_2O , vil tiden mellom prøven ble tatt ut av nitrogenatmosfæren i reaktoren, til målingen ble gjennomført, i det følgende bli omtalt som prøvens ”alder”.

5.1.5.1 UV-VIS-spektroskopi

UV-VIS målinger (Figur 5.7) viser antydninger til lokale absorpsjonsmaksima for Alq_3 under 400 nm som kan stemme med litteraturverdien på 389 nm [31]. Glassubstratene begynner å absorbere lys ved bølgelengder under ca. 370 nm, og absorberer nesten alt lys under ca. 260 nm, mens kvarts kun har en svak absorpsjon under 250 nm. Alq_3 -filmen er i utgangspunktet

hvit, eller veldig svakt gul like etter deponeringen. Etter at filmen tas ut i luft gulner den i løpet av 20-30 minutter og fortsetter å gulne i flere timer. Det ble også gjort forsøk med å introdusere H_2O i reaksjonskammeret ved å pulse inn 50 sykler H_2O like etter deponering av filmen på samme måte som i kap. 5.1.3.1. UV-VIS målingene viser at Alq_3 er betraktelig hvitere dersom det ikke har blitt introdusert H_2O i reaksjonskammeret etter deponering. Samtlige prøver har blitt utsatt for luft under prepareringen til målingen, hvilket kan forklare hvorfor alle spektrene i Figur 5.7 viser gul film.



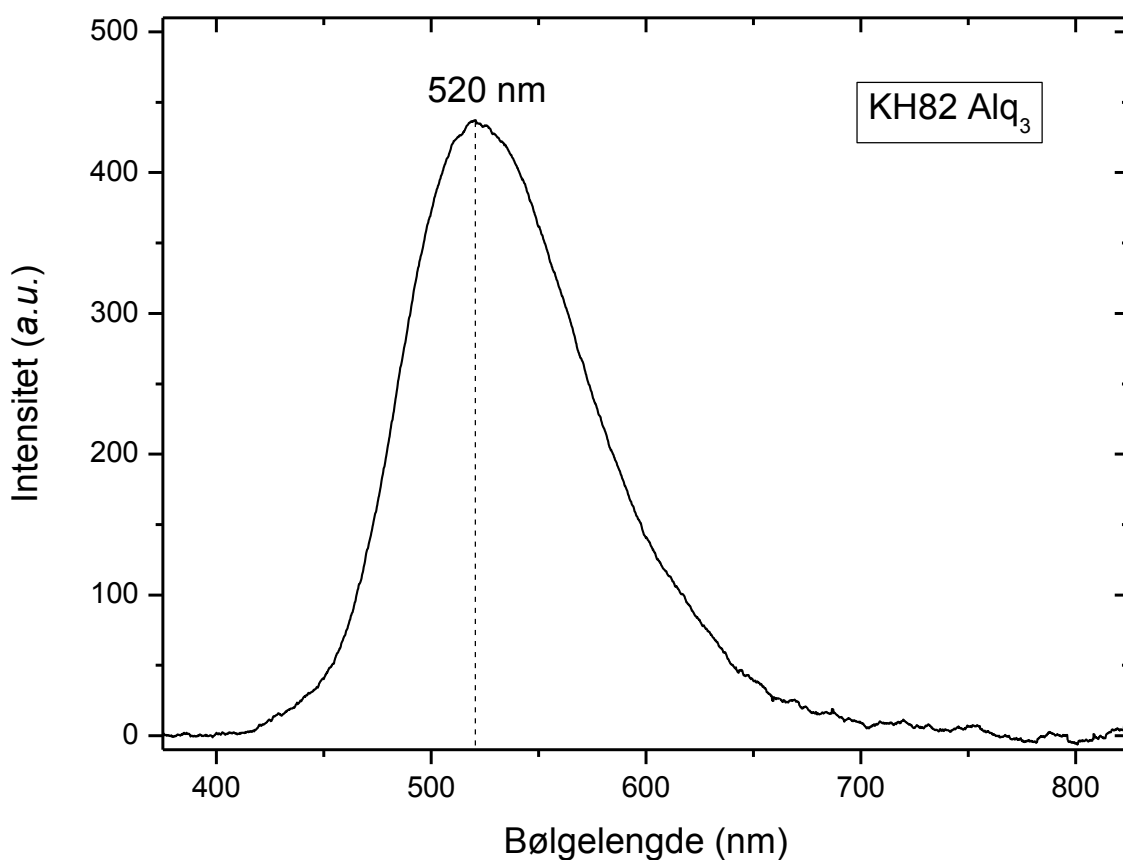
Figur 5.7: Transmittansen til Alq_3 -prøver på kvartssubstrat (øverst) og glasssubstrat (nederst). Spektrene har en diskontinuitet ved 325 nm da instrumentet bytter gitter for detektoren. Tidsperiodene i forklaringen angir tiden fra prøven ble tatt ut av N_2 -atmosfæren i reaktoren og ut i luft.

Den gule fargen holder seg i flere dager. Ved å fortsatt ligge ute i luft vil prøvene i løpet av et par måneder gå fra å være gule til å bli brun-orange.

5.1.5.2 Fotoluminescens

Fotoluminescensmålinger viser at en gjennomsnittlig Alq_3 -prøve som har blitt oppbevart i noe fuktighetsreduert atmosfære har et emisjonsmaksima på om lag 520 nm fire dager etter

deponering (se Figur 5.8). Fotoluminescenstoppen er noe asymmetrisk, og har en noe kraftigere hale mot lengre bølgelengder.



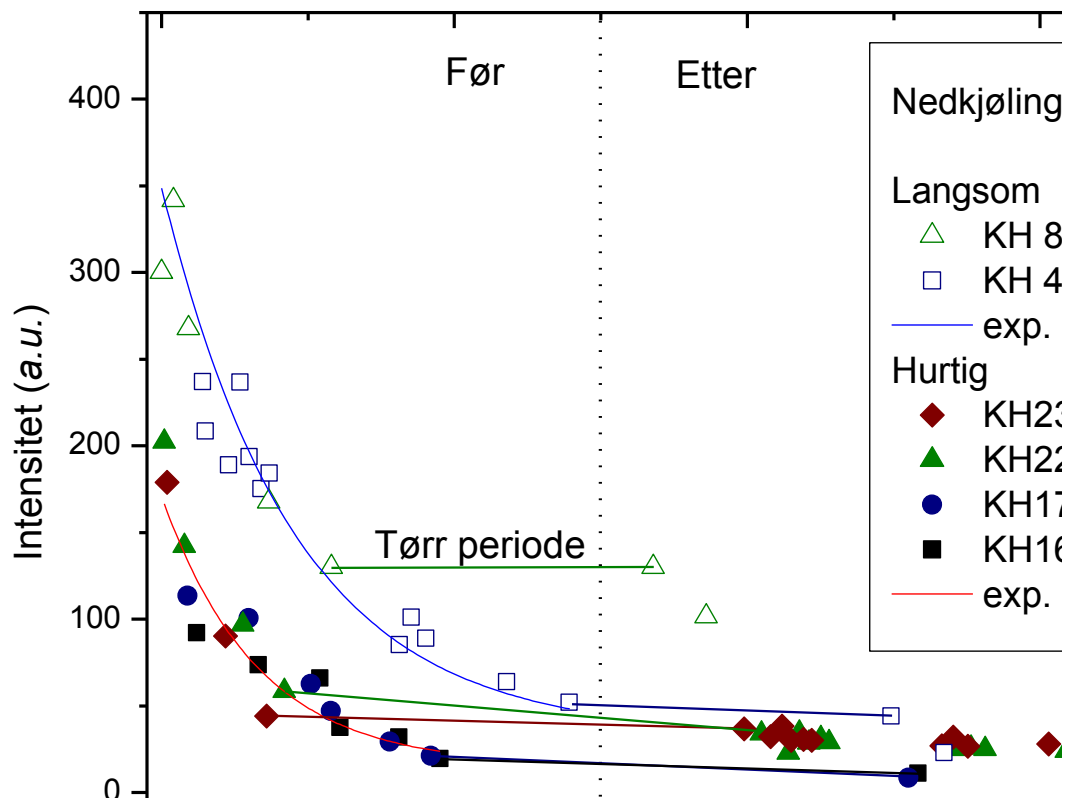
Figur 5.8: Typisk fotoluminescensspektra av Alq₃ tatt fire dager etter deponering.

Det observeres også at intensiteten av luminescensen fra prøvene synker over tid dersom prøvene er utsatt for luft, og noe saktere dersom de oppbevares i en eksikator som har en atmosfære med noe redusert fuktighet. Dette vil i det følgende bli omtalt som degradering av luminescensen. Figur 5.9 viser fortrinnsvis tre ting: Degradering over tid, forskjellen i intensitet mellom filmer som har fått forskjellig behandling like etter syntesen og hva som skjer med prøvene om de oppbevares i tørr atmosfære i en periode.

Filmene viser en tendens til å degradere ved eksponentielt henfall, og det er derfor tegnet inn eksponentielle trendlinjer for filmene mens de var yngre enn 150 dager. Halveringstiden er regnet ut å ligge et sted mellom 21-31 dager for den nederste serien, og 26-36 for den øverste, altså om lag en måned. Det er vanskelig å trekke noe mer presist ut av dataene da de er innhentet over lang tid og det blir relativt store usikkerheter i målingene da utstyret må opplinjeres manuelt for hver måleserie.

Den nederste, lavtluminescerende, serien består av filmer som ble kjølt ned fra 85 °C til romtemperatur så raskt som mulig etter syntesen. Dette gjelder filmene KH 16,17,22 og 23 (og også KH 84a, som er dekket av Al_2O_3) som alle ble kjølt ned til romtemperatur innen 3.5 timer etter deponeringen, og så raskt som 1.5 timer i tilfellet KH 23. Prøve KH 19 har fått samme behandling som disse prøvene og ble satt av til topografiske målinger av overflaten med SEM og AFM (se kap. 5.1.5.5). Den øverste, høytluminescerende, serien er filmer som har blitt stående i ovnen i nitrogenatmosfære over natten eller i flere timer og har dermed hatt lengre tid på å kjøle seg ned før kontakt med luft. Dette gjelder filmene KH 48, 83a og 83b som har brukt over 5.5 timer på den samme nedkjølingen. Overflaten av prøve KH 48 ble senere analysert med SEM og AFM (se kap. 5.1.5.5). Det er ikke gitt at det er en kausal sammenheng mellom nedkjølingshastighet og luminescens, men det er den eneste parameteren som har blitt funnet som skiller dem og stemmer med alle prøvene. Samtlige prøver har blitt deponert med 166 sykluser.

I to perioder har filmene blitt oppbevart over lengre tid i eksikator med en atmosfære med tørrere luft enn det de vanligvis oppbevares ved. Disse periodene varte i henholdsvis 160 dager for de lavtluminescerende prøvene og 80 dager for de høytluminescerende. I Figur 5.9 vises luminescensen av prøvene etter disse periodene i den høyre delen av diagrammet, da samtlige er eldre enn 150 dager. Ved å sammenligne det siste målepunktet for hver film før den tørre perioden med det første målepunktet etter den tørre perioden, kommer det frem at filmene ikke degraderer nevneverdig i den tørre perioden, men begynner å degradere igjen så snart denne perioden er over.



Figur 5.9: Degradering av fotoluminescens i prøver som oppbevares i noe fuktighetsreduert atmosfære. De eksponentielle trendlinjene følger hhv. en serie av prøver som ble kjølt langsomt ned etter deponering (øverst) og en serie som ble kjølt ned hurtig (nederst). De tilnærmet horisontale linjene angir forbindelsen mellom siste målepunkt før tørkeperioden, og første målepunkt etter.

Degraderingen forløper ved eksponentielt henfall i henhold til følgende funksjon:

$$y(t) = Ae^{-t/\tau} \quad (5.1)$$

Der $y(t)$ er luminescensen ved en gitt tid målt i antall tellinger fra detektoren (analogt med antall luminescerende enheter i prøven), A er beregnet startintensitet i tellinger, t er tiden i dager og τ er gjennomsnittlig levetid til de luminescerende enhetene i dager. Det kan vises at den gjennomsnittlige levetiden er relatert til reaksjonsraten for reaksjonen som ødelegger de luminescerende enhetene ved følgende ligning:

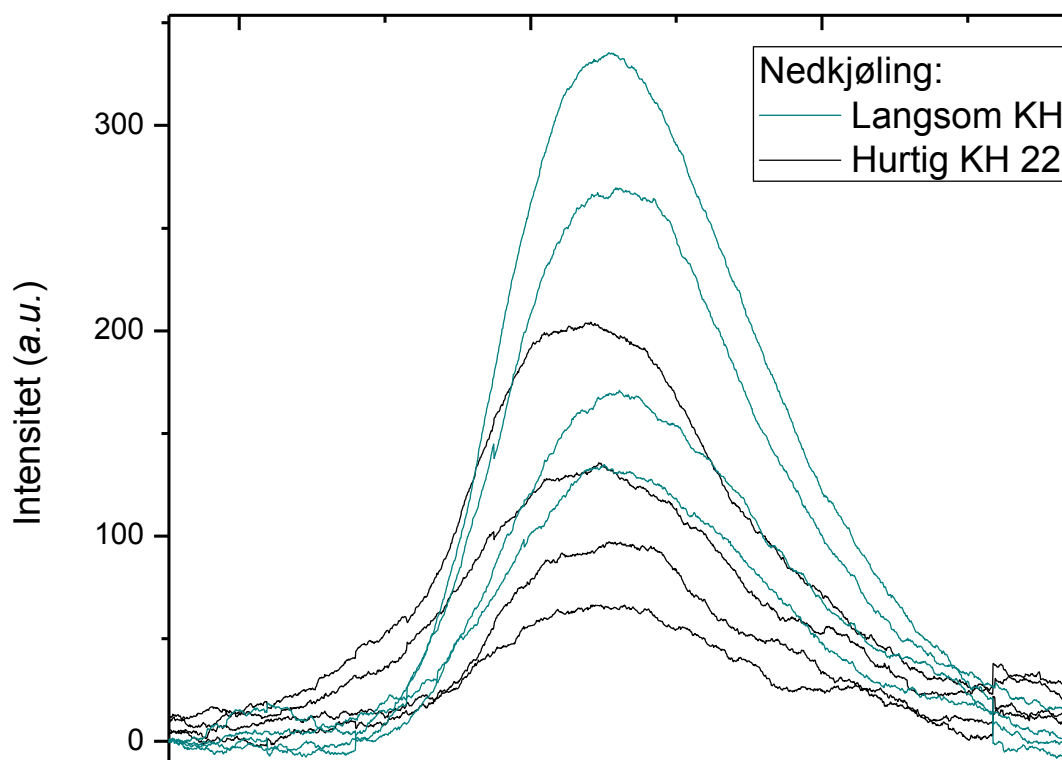
$$k = \frac{1}{\tau} \quad (5.2)$$

Der k er reaksjonsraten i dag^{-1} . Tabell 5.4 viser de beregnede konstantene for degraderingsforløpet til henholdsvis prøver som har blitt kjølt langsomt ned etter deponering, og prøver som har blitt kjølt hurtig ned etter deponering.

Tabell 5.4: Beregnede konstanter fra det eksponentielle henfallet vist i degraderingen av Alq_3 .

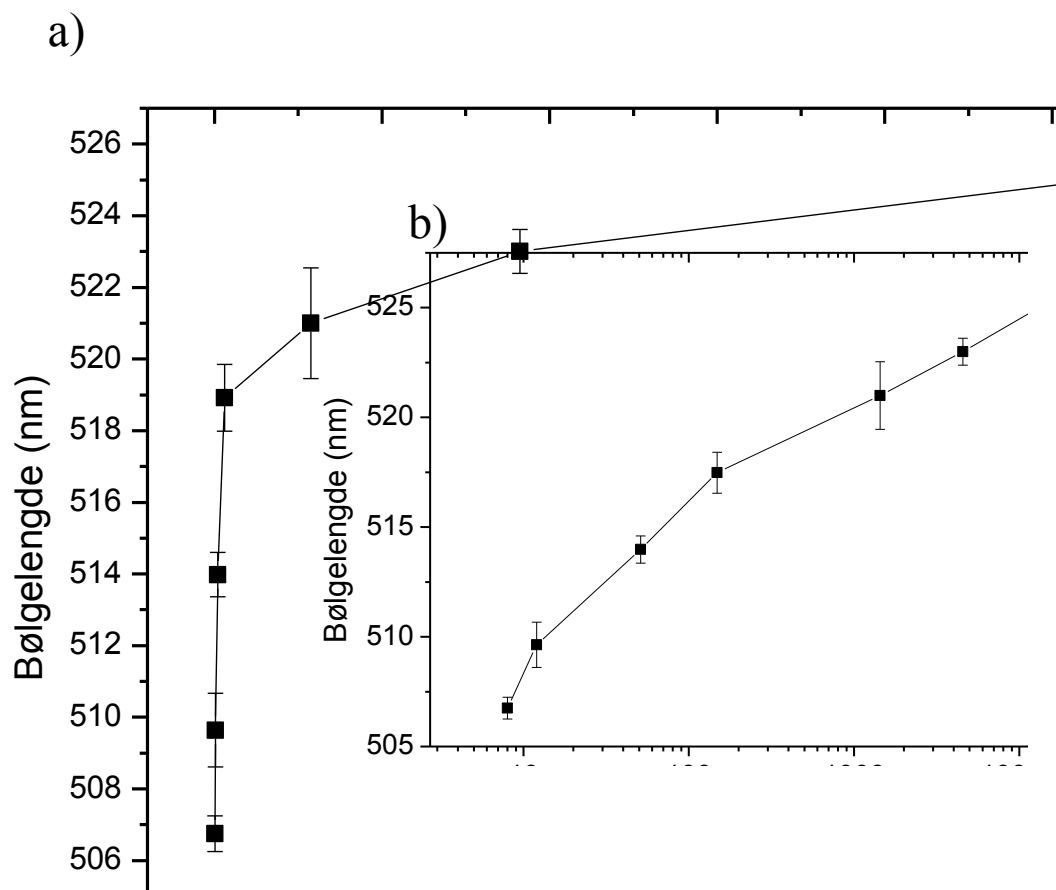
	Konstant	Langsomt nedkjølt	Hurtig nedkjølt
Startluminescens (telling)	A	315 ± 16	155 ± 13
Gj. levetid (dager)	τ	45 ± 7	33 ± 7
Reaksjonsrate (dag^{-1})	k	$(22 \pm 3) \times 10^{-3}$	$(30 \pm 5) \times 10^{-3}$

Figur 5.10 viser utvalgte luminescensspektra fra to av prøvene i Figur 5.9 tatt ved økende alder på hver prøve. Figuren viser hvordan intensiteten fra begge prøver synker over tid, men også hvordan prøven som har blitt kjølt langsomt ned etter deponering har både høyere intensitet og en noe mer rødsiftet luminescens enn prøven som ble kjølt hurtig ned etter deponering.



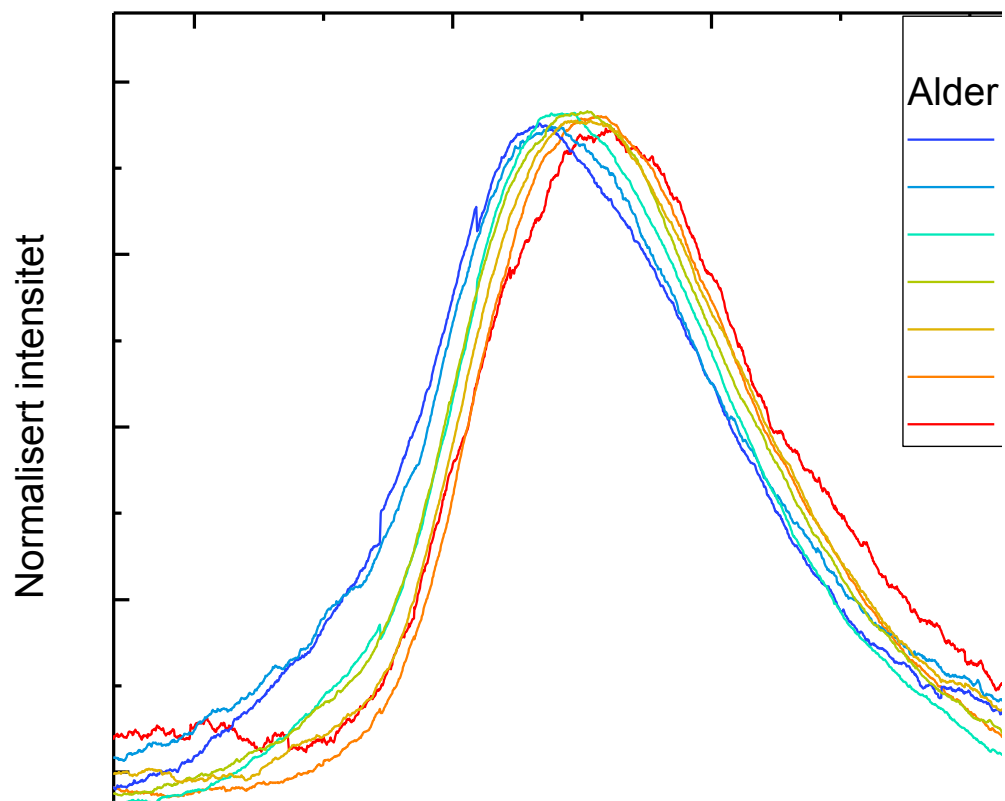
Figur 5.10: Degradering over tid av to representative prøver fra hver type film. KH 83 har blitt kjølt langsomt ned etter deponeringen og vises her ved aldrene: 4, 9, 37 og 58 dager. KH 22 har blitt kjølt hurtig ned etter deponering og vises i ved aldrene: 1, 8, 28 og 42 dager. Samtlige spektra er i synkende rekkefølge etter alder.

Etter at UV-VIS målinger hadde demonstrert et fargeskifte i løpet av de første minuttene etter eksponering mot luft, ble det besluttet å gjøre målinger av endringen av bølgelengden til fotoluminescensen på lignende måte. Figur 5.11a) viser en prøve hvis første måling skjer etter 8 minutter i luft og hvis maksimumsintensitet faller på like under 507 nm. I starten øker bølgelengden til maksimalpunktet til intensiteten raskt, men dette avtar og kurven i figuren flater ut idet bølgelengden nærmer seg 525 nm etter 9 dager. Figur 5.11b) er et semilogaritmisk plot der målepunktene later til å danne en slags linje, selv om det riktignok kan se ut som de første punktene bøyer av nedover.



Figur 5.11: a) Den maksimale intensitetens rødkift som funksjon av tid. b) Samme, men plottet mot en logaritmisk tidsakse for klarere visning av data tatt opp ved lav alder.

Figur 5.12 viser normaliserte luminescensspektra som danner bakgrunnen for dataene i Figur 5.11.

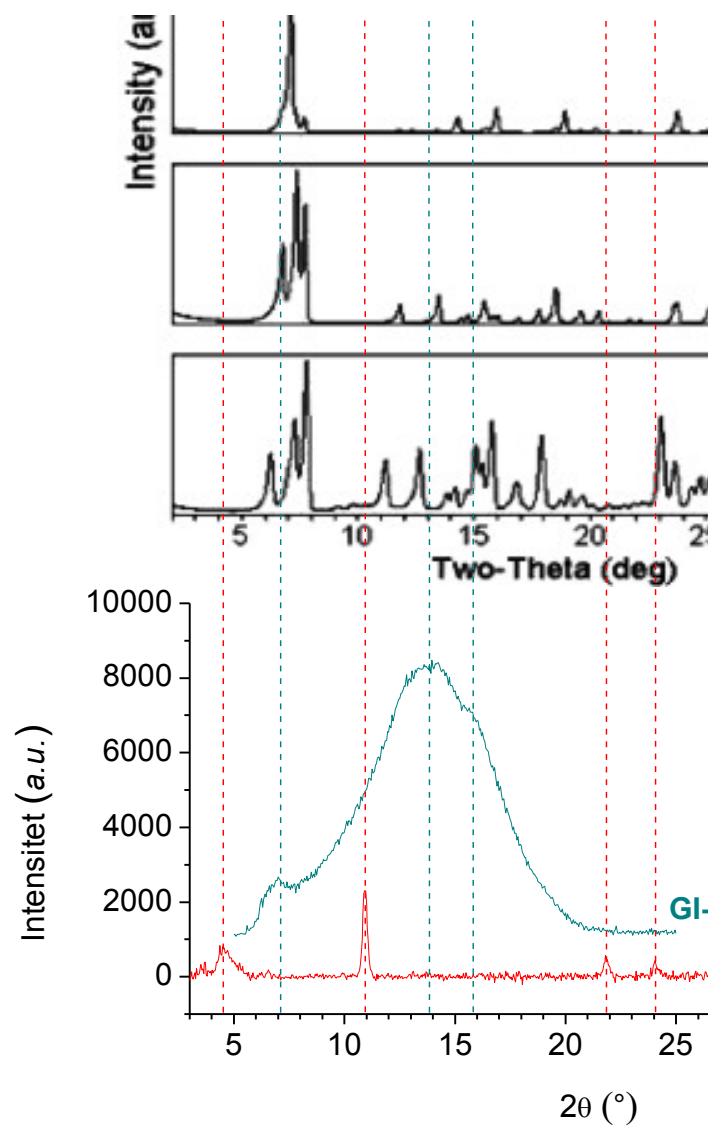


Figur 5.12: Normaliserte luminescensspektra av prøve som eldes viser et rødsjift over tid under eksponering mot luft.

5.1.5.3 XRD-målinger av krystallinitet

XRD-målinger av Alq_3 -filmene på silisiumsubstrat viste seg å være svært vanskelig da det ikke ble oppnådd tilstrekkelig intensitet ved vanlige θ - 2θ -målinger med instrumentet beregnet prøver på silisiumsubstrater til å gi noe fornuftig informasjon om hva som var i prøvene. Det ble derfor gjort forsøk på å bruke lavvinkelmålinger (GI-XRD) for å få høyere intensitet fra prøven (se kap. 3.4.6.1). Figur 5.13 viser det resulterende diffraktogrammet. Det vises ikke skarpe og klare toppler slik man ofte ville fått fra et materiale med høy grad av krystallinitet, og det kan antas at prøven består av mye amorft materiale.

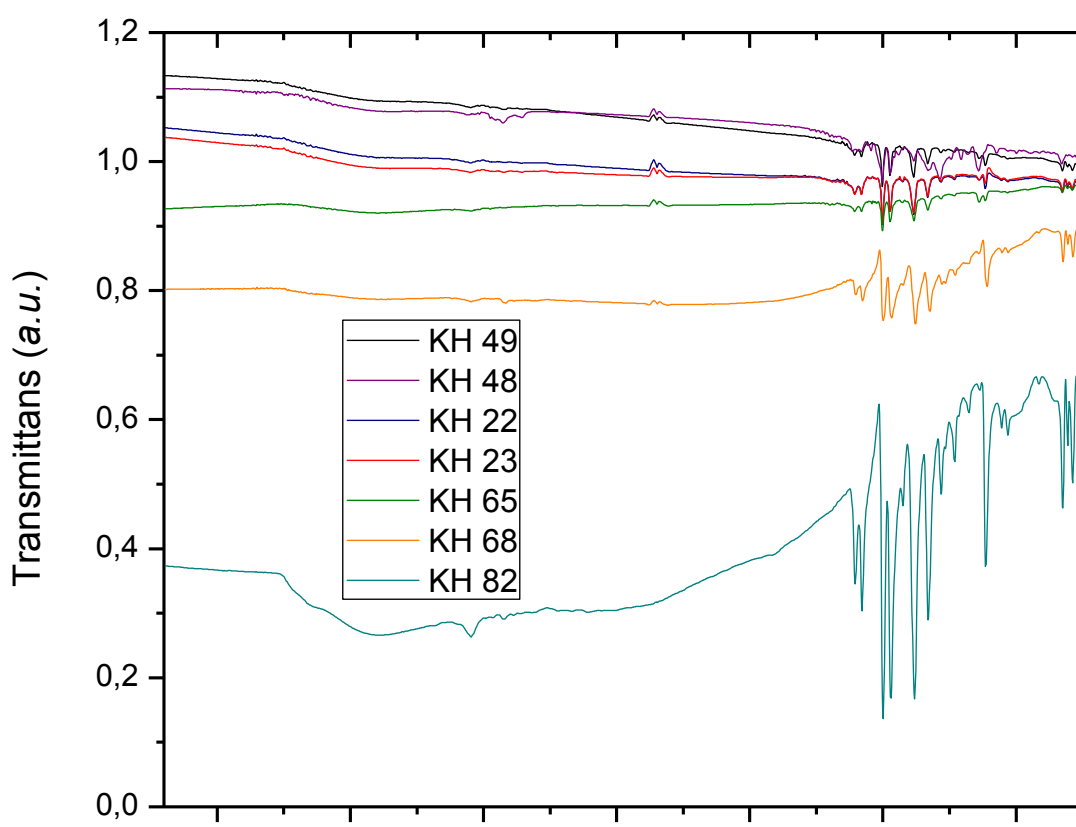
Figur 5.13 viser også θ - 2θ -målinger av en prøve deponert på glasssubstrat. Begge resultatene blir holdt opp mot diffraktogrammer fra litteraturen [26]. Det kommer ikke klart frem hvorvidt det er krystallinsk Alq_3 tilstede i den sistnevnte prøven, eller i så fall hvilken fase det er. Fasene som i så fall passer best er α - og ϵ -fasene.



Figur 5.13: Røntgendiffraktogram av Alq₃-film deponert på silisiumsubstrat målt med GI-XRD, og Alq₃-film på glassubstrat målt med θ -2 θ . De mest markante toppene er forsøkt sammenlignet med diffraksjonsspektra fra litteraturen [26].

5.1.5.4 FT-IR-spektroskopi

FT-IR målinger viser mange topper med absorpsjon i området mellom $1110\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ som en følge av benzenringbindingene i quinolin-ligandene, og typisk Alq_3 -mønster ved $450\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ [15]. Prøvene KH 68 og 82 har blitt deponert med 1000 sykler (mot de vanlige 166). KH 82 har også en bred topp ved 3365 fra O-H bindinger.

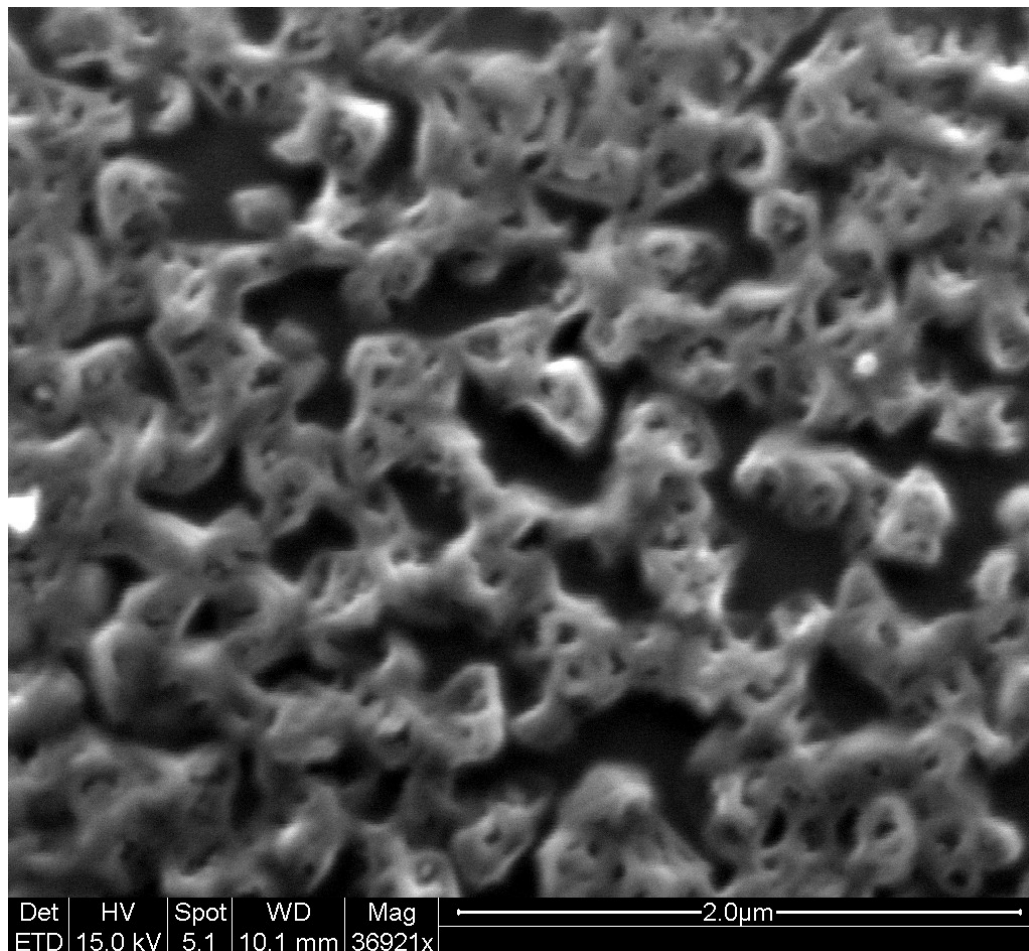


Figur 5.14: FT-IR-spektra av Alq_3 -filmer deponert på silisiumsubstrat.

5.1.5.5 Topografi med SEM og AFM

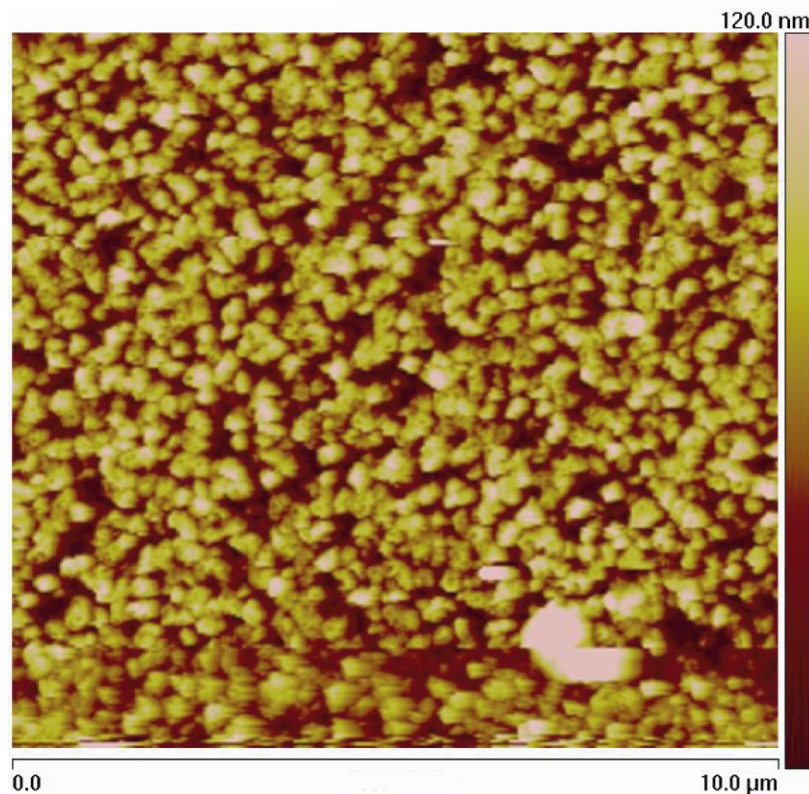
Hurtig nedkjøling etter deponering:

Overflaten av prøve KH 19, en av filmene som ble kjølt raskt ned, er her undersøkt i SEM. Figur 5.15 viser at Alq_3 i dette tilfellet ikke danner jevn film, men istedenfor har en tydelig mikrostruktur av et ujevnt nettverk og porer som tilsynelatende varierer i størrelse helt ned til titalls nanometer.



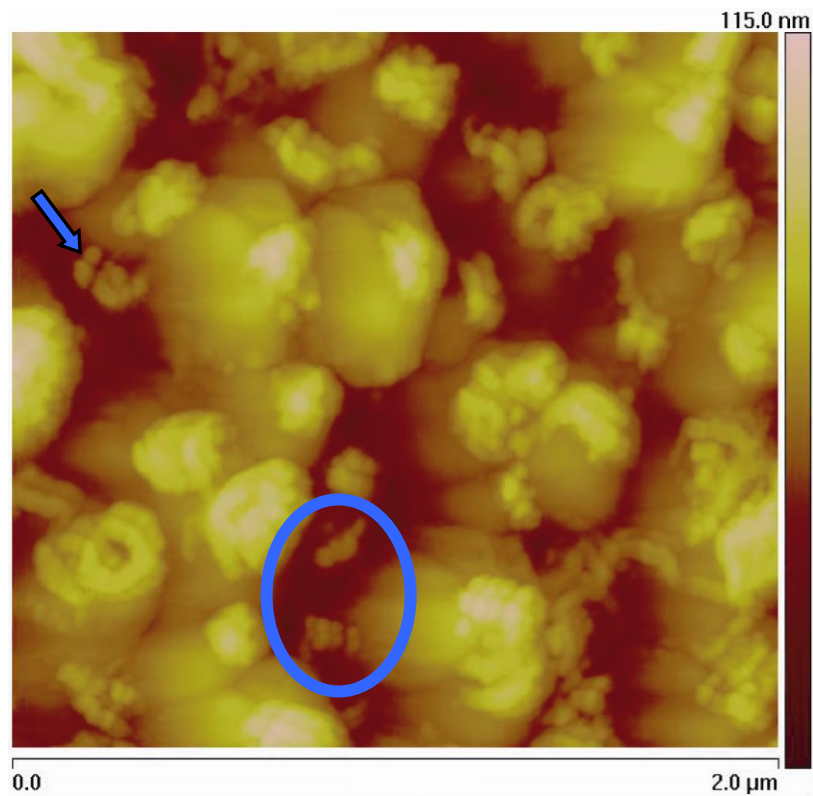
Figur 5.15: SEM-bilde av overflaten til KH 19 som viser ujevn film, tatt med Everhart-Thornley detektor som fortrinnsvis gir informasjon om topografi.

Videre undersøkelse med AFM viser at overflaten av KH 19 kan etterligne sanddyner som er strukturert på flere nivåer. Figur 5.16 er et oversiktsbilde som viser en lignende struktur som kan ses i SEM. Bildets nederste del viser tegn til forstyrrelse av instrumentet. Filmen har en ruhet på om lag 25 nm.



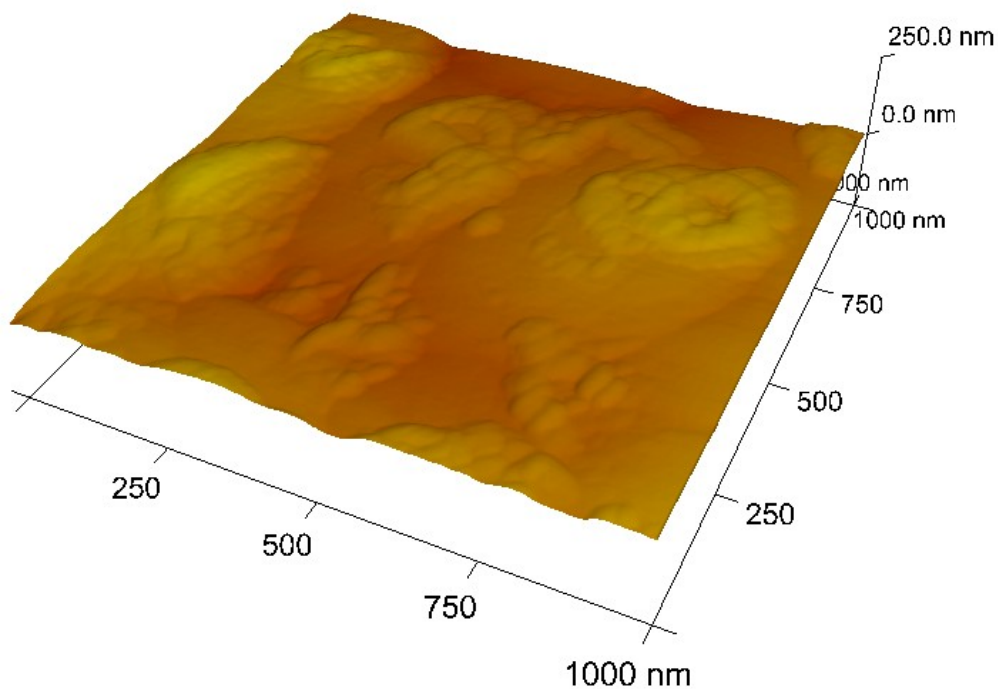
Figur 5.16: AFM-oversiktsbilde av overflaten til KH 19 viser et uregelmessig mønster av mindre enheter.

Figur 5.17 viser et nærmere bilde av hvordan strukturen er bygget opp av ca. 500 nm store enheter og mindre, mer uregelmessige strukturer forekommer vilkårlig innimellom disse. Mange av de mindre strukturene ser på bildet ut til å være kopiert i en bestemt retning. Slike repeterende mønstre kan ofte være et tegn på at AFM-spissen er skadet eller har fått et støvkorn på seg ettersom den da vil registrere den samme perturbasjonen én gang for hver ujevnhet på tuppen og dermed lage et bilde der alt blir ”kopiert”. Dette bør gi dobbeltbilde i én konsekvent retning og samme antall kopier hver gang. Et fåtall av strukturene later til å være orientert i forskjellig retning i forhold til hverandre, selv om de er av sammenlignbar størrelse. Hvorvidt dette er en reell representasjon av prøvens overflate eller en effekt produsert av mikroskopet vil bli tatt opp i kap. 6.1. Det blir likevel antatt at hovedtrekkene i bildet svarer til en reell representasjon av overflaten når denne kopieringseffekten blir tatt høyde for.



Figur 5.17: AFM-bilde av KH 19 som viser hvordan overflaten er bygget opp av mindre korn som klumper seg sammen på og rundt større, underliggende strukturer. Pilen angir en enhet som ser kopiert ut, mens det innringede området viser enheter som ikke er kopiert i samme retning.

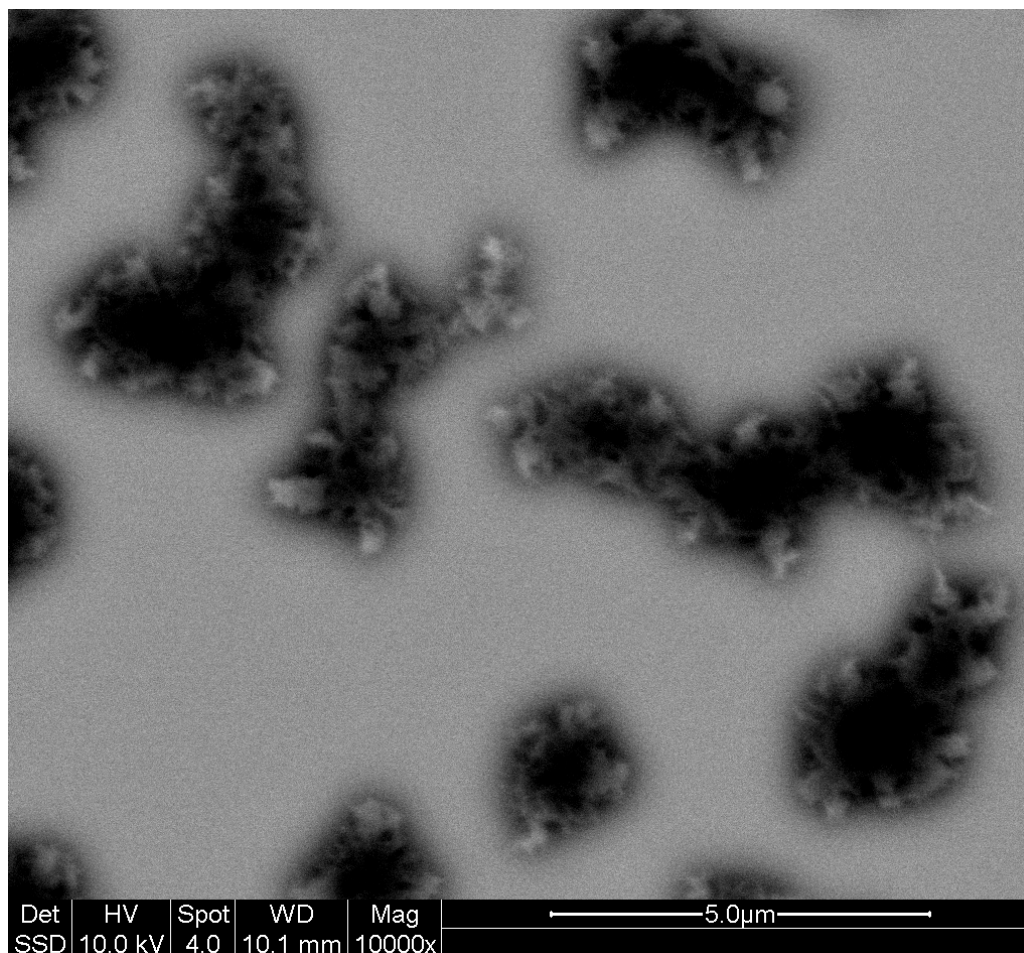
Figur 5.18 viser en perspektivfremstilling der også noen av de aller minste enhetene er synlige. De fleste strukturene later til å være ordnet etter sine nærmeste naboer i varierende grad og det er vanskelig å finne noe regelmessig langtrekkende mønster. De minste enhetene er under 50 nm i diameter. Merk at også noen av enhetene på dette bildet viser tegn til kopieringseffekten omtalt ovenfor.



Figur 5.18: Perspektivfremstilling av detaljer på overflaten av KH 19. Bildet er laget etter topografiske data fra AFM. Skalaen er lik for alle akser.

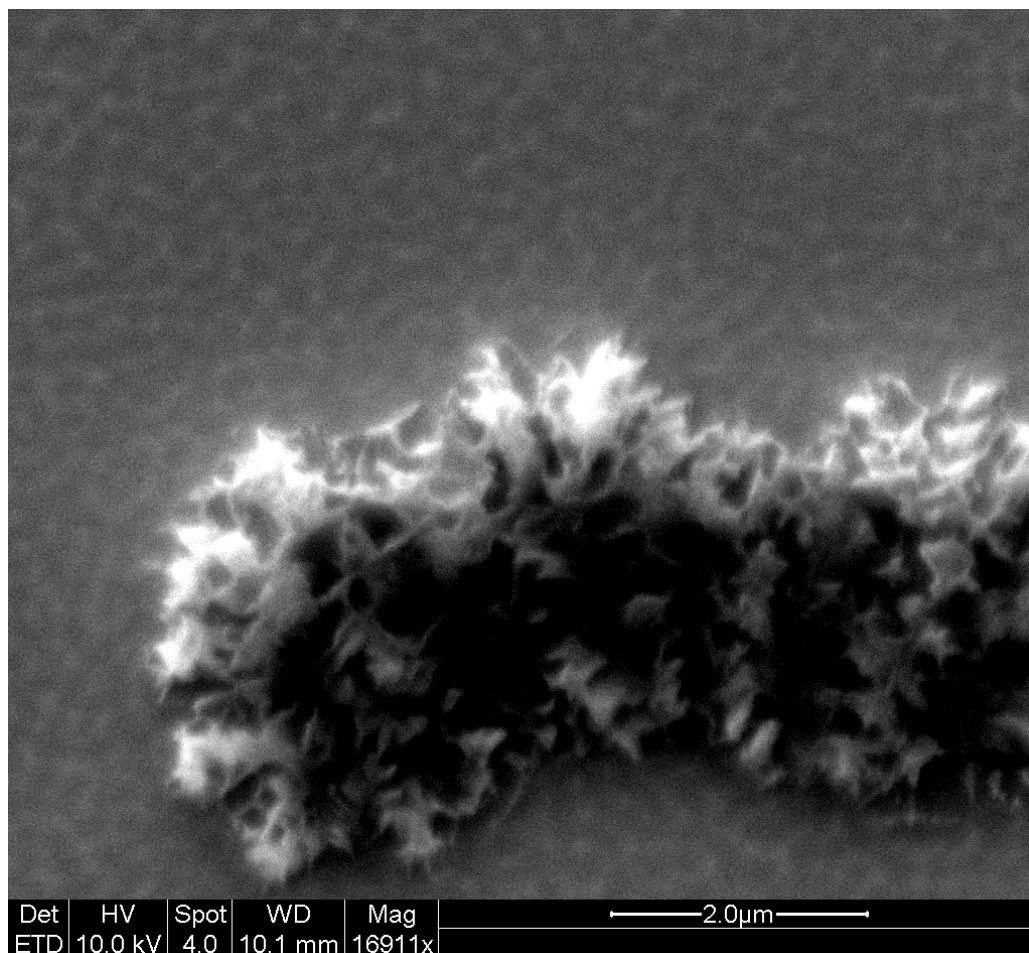
Langsom nedkjøling etter deponering:

SEM-bilder av overflaten til prøve KH 48 viser hvordan Alq_3 i danner separate agglomerater på overflaten fremfor en film når den kjøles langsomt ned etter deponeringen. Denne prøven ble kjølt langsomt ned etter deponering. Figur 5.19 viser et bilde tatt med tilbakespredte elektroner, og viser tydelig at agglomeratene består av lettere elementer enn substratet rundt ettersom de er mørke på grunn av få tilbakespredte elektroner mot detektoren. Dette er å forvente dersom de er laget av Alq_3 , som består av Al, C, O og N som alle er lettere enn Si som substratet er laget av.



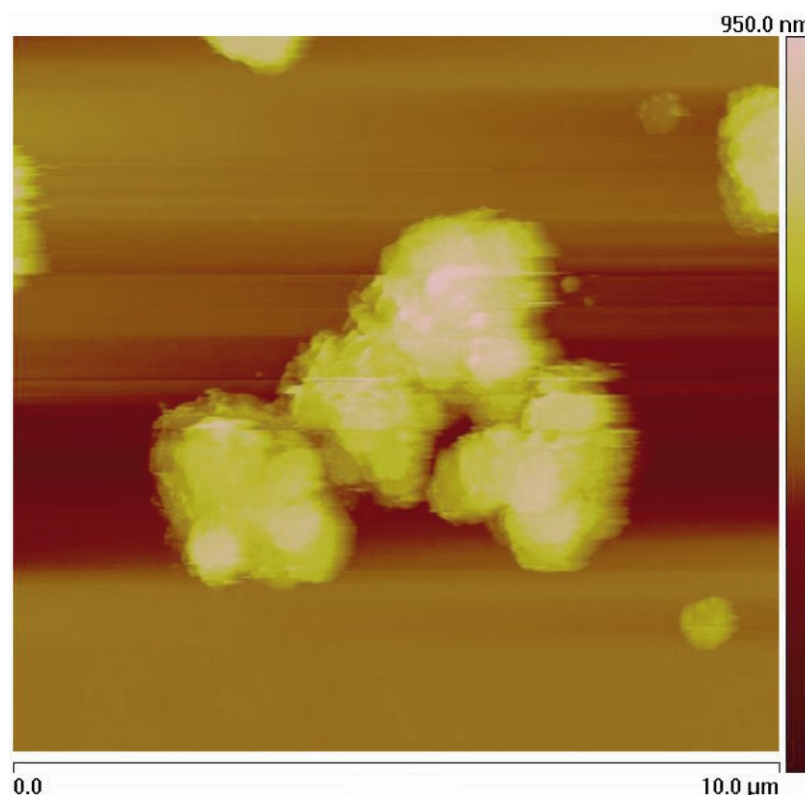
Figur 5.19: SEM-bilde av overflaten til KH 48 som viser agglomerater. Bildet er tatt med tilbakespredte elektroner som fortrinnsvis gir informasjon om atomvekt (mørkere områder inneholder lettere atomer).

En EDS-analyse viser imidlertid at både Al og C er til stede over hele overflaten (også utenom agglomeratene). Figur 5.20 antyder at også overflaten utenfor agglomeratene har et nettverk av mindre enheter, hvilket kan tyde på at Alq_3 dekker hele substratet i tillegg til å samle seg i større agglomerater. Figuren viser også at de store agglomeratene har en tydelig mikrostruktur på samme måte som overflaten av KH 19.



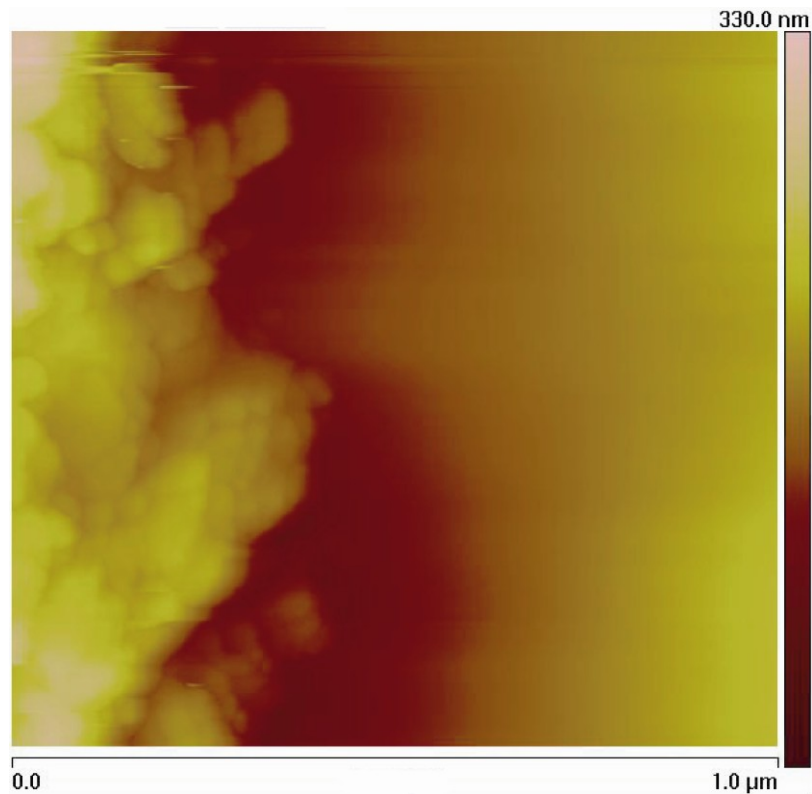
Figur 5.20: Topografisk bilde av overflaten til KH 48 tatt med SEM. I tillegg til store agglomerater er hele filmen dekket av mindre enheter i et tilfeldig nettverk.

AFM målinger av KH 48 viser også store flate områder med noen store agglomerater (se Figur 5.21). Grunnet høyden på disse strukturene er det vanskelig å få AFM-spissen til å følge underlaget hele tiden, da det er en risiko for at den vil kunne kollidere med agglomeratet og knekke ettersom den har relativt høy hastighet for å skanne et såpass stort område. Det er derfor store områder av bildet der spissen ikke beholder kontakten med underlaget. Da spissen beveger seg fra venstre mot høyre gir dette seg utslag blant annet i at den slipper taket når den går utfor kanten på agglomeratenes høyre side og gir et utstrukket signal på vei ned.



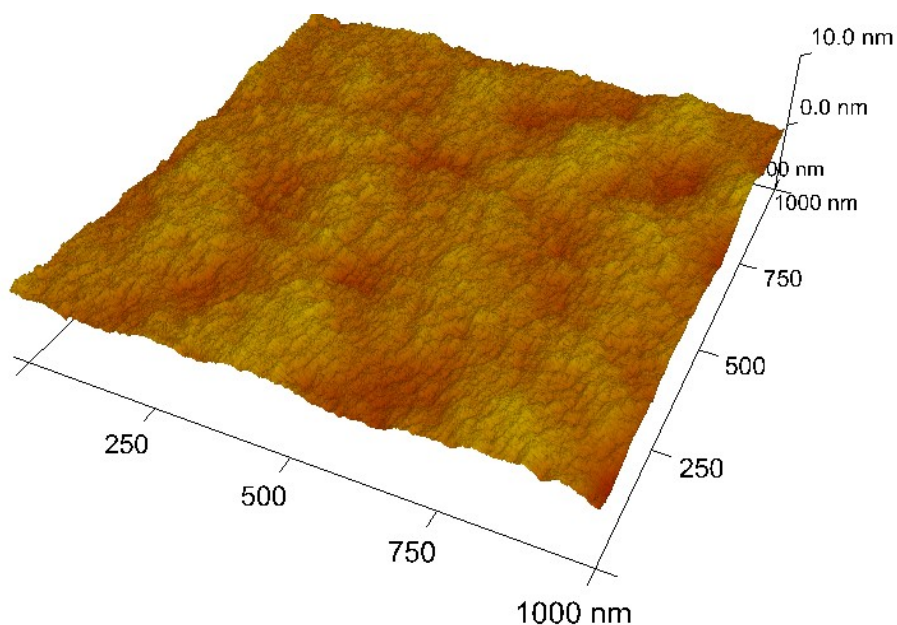
Figur 5.21: AFM-bilde av agglomerater på KH 48.

Figur 5.22 viser kanten av et slikt agglomerat idet det går over til det flatere området rundt. Agglomeratene viser en lignende struktur som overflaten av KH 19.



Figur 5.22: AFM-bilde av møte mellom agglomerat og resten av overflaten til KH 48.

De flate områdene er imidlertid ikke helt jevne, og ved å forstørre høydevariasjonene kommer det frem et mønster av små forhøyninger med en utstrekning på mellom 100 nm og 250 nm (se Figur 5.23). Disse områdene hadde en ruhet på ca. 0,5 nm.

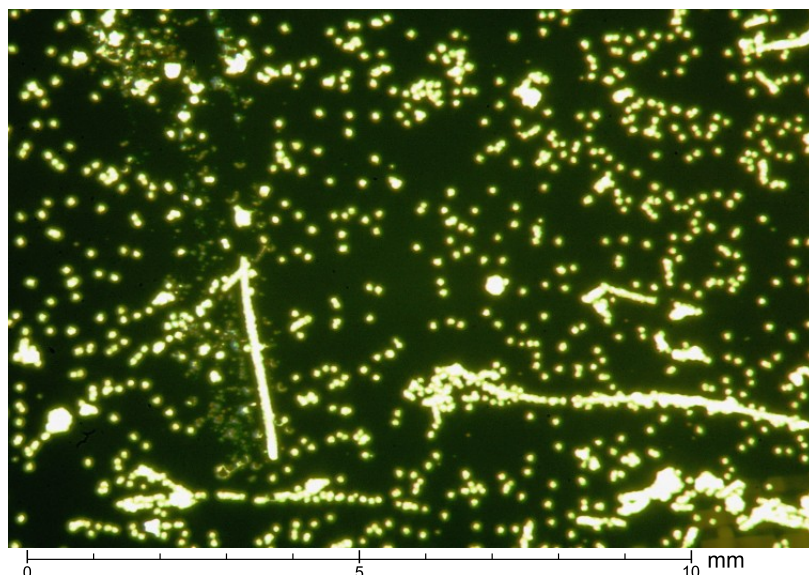


Figur 5.23: Strukturen til de flate områdene på KH 48. Bildet er laget etter topografiske data fra AFM. Merk at Z-aksen er forstørret 25 ganger for å få frem strukturen.

Hvorfor prøvene ikke danner jevne filmer, og hvorfor den ene typen prøve danner et slags nettverk av agglomerater, og den andre typen danner mer frittstående agglomerater vil bli tatt opp i diskusjonskapittelet.

5.1.5.6 Stereomikroskopi

Tendensen Alq_3 har til å danne agglomerater kom tydelig frem i prøve KH 68 som var et forsøk på å danne tykk film med 1000 sykluser, som skulle tilsvare ~ 800 nm forutsatt jevn film. Imidlertid ble det dannet store agglomerater som var synlige i stereomikroskop (se Figur 5.24). De korte kjedene følger samme mønster som urenheter på silisiumoverflaten som er påført under oppdeling av substratet i mindre biter.



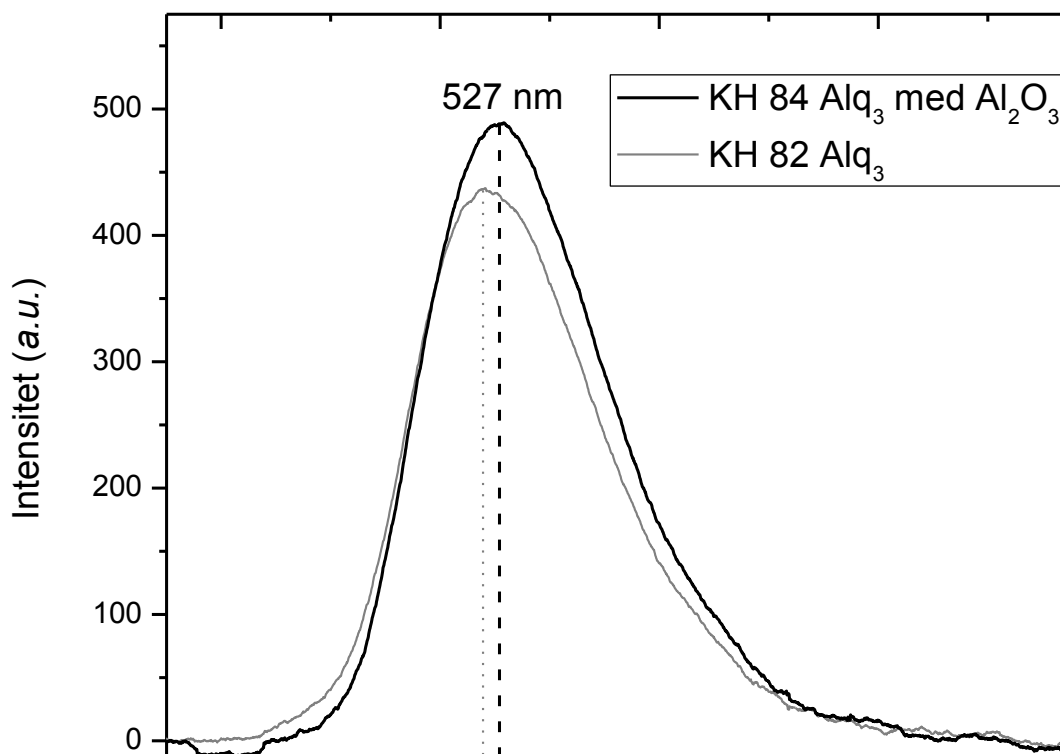
Figur 5.24: Stereomikroskopibilde av KH 68 som viser store agglomerater.

5.1.6 Karakterisering av Alq_3 inkorporert i Al_2O_3

Alq_3 ble forsøkt dekket med Al_2O_3 for å beskytte mot fuktighet. Filmene ble så undersøkt med fotoluminescens, FT-IR spektroskopi, stereomikroskopi, SEM og AFM.

5.1.6.1 Fotoluminescens

Fotoluminescensmålinger viser at Alq_3 -filmer forsøkt dekket med Al_2O_3 har et noe rødsiftet spektra i forhold til rene Alq_3 filmer i den første tiden etter deponeringen. Figur 5.25 viser en sammenligning av spektrene til Alq_3 -filmer med og uten Al_2O_3 oppå.

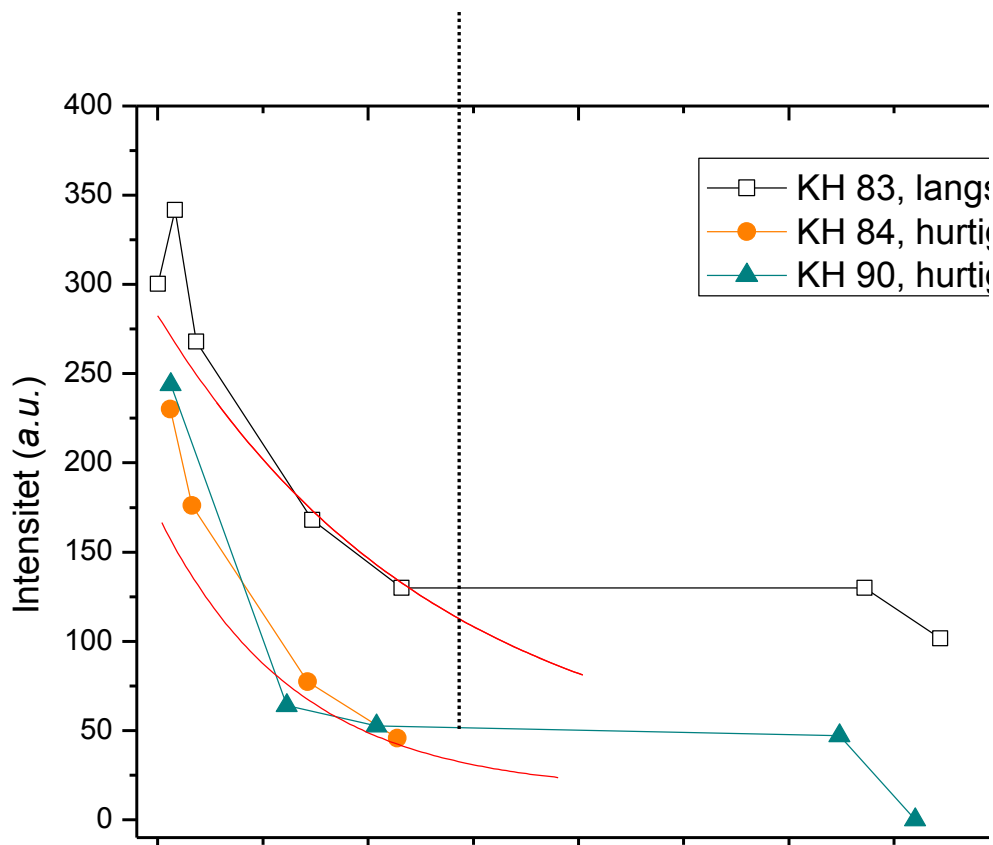


Figur 5.25: Typisk fotoluminescensspektra av Alq_3 dekket med Al_2O_3 (KH 84) tatt to dager etter deponering, sammenlignet med spektra av ren Alq_3 tatt fire dager etter deponering.

I likhet med ren Alq_3 degraderer flerlagsfilmene over tid. Figur 5.26 viser hvordan disse filmene, i likhet med ren Alq_3 , har en luminescens som avhenger av hvor raskt filmen har blitt kjølt ned etter deponering. KH 83 brukte 5.5 timer på nedkjølingen og er høytluminescerende, mens KH 84 og 90 ble kjølt ned på hhv. 3.5 og 3 timer, og er begge lavtluminescerende.

De ser også ut til å stanse degraderingen når de holdes i tørr atmosfære i 80 dager, for så å fortsette når de kommer i atmosfære med kun lett redusert fuktighet.

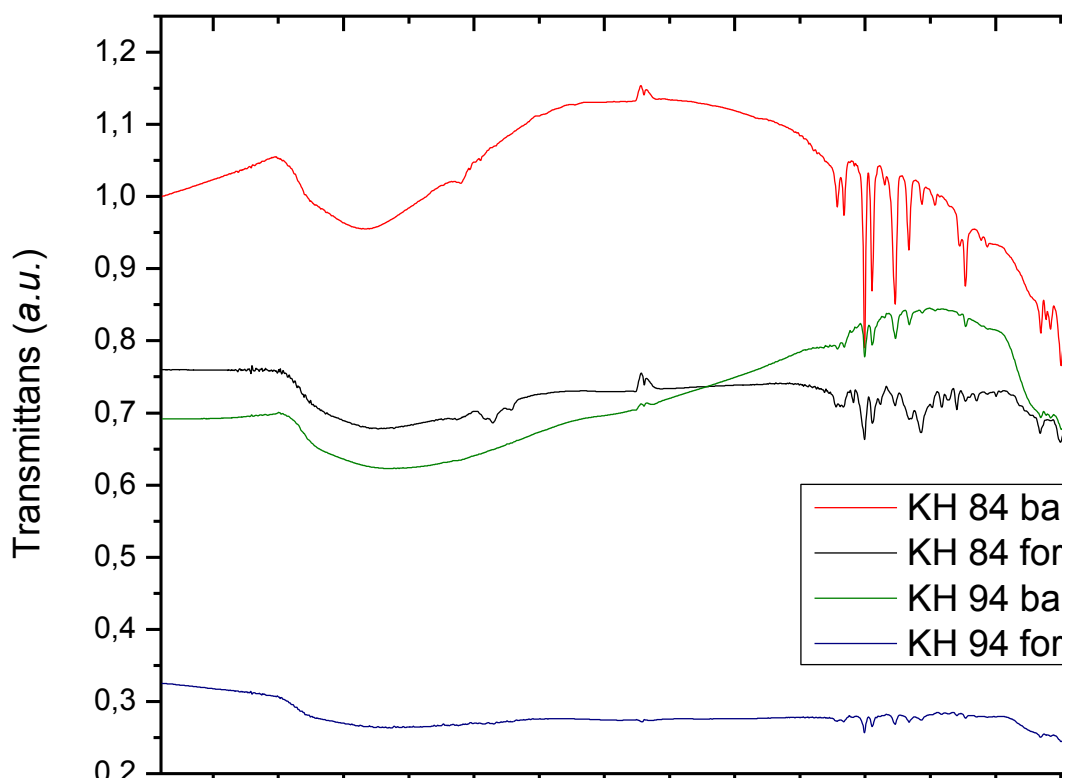
Selv om Alq_3 -prøvene som er dekket med Al_2O_3 kan se ut til å ha høyere luminescens enn mange av de rene Alq_3 -prøvene i starten, for så å degradere raskere til de når den samme raten, så foreligger det et alt for snevert utvalg, for få datapunkter og for store usikkerheter i målingene til å kunne si noe om dette er en reell trend eller ikke.



Figur 5.26: Degradering av fotoluminescens i prøver av Alq_3 dekket med Al_2O_3 som oppbevares i noe fuktighetsreduert atmosfære. De eksponentielle trendlinjene er hentet fra figuren i kap. 5.1.5.2 og gjelder for de rene Alq_3 -prøvene. De er tatt med her for å kunne sammenligne degraderingsforløpene.

5.1.6.2 FT-IR-spektroskopi

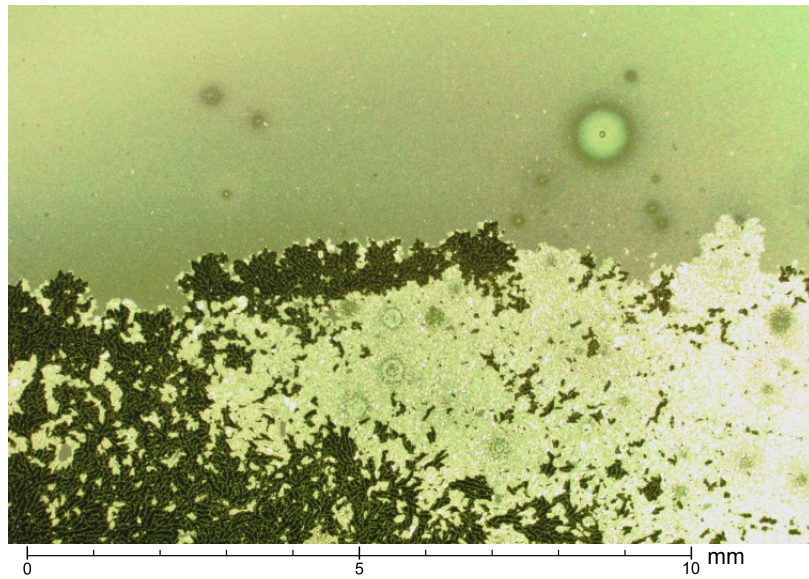
FT-IR målinger (Figur 5.27) viser både typisk Alq_3 -mønster med absorpsjon i området mellom $1110\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ fra quinolin-ligandene, og en bulk ved $450\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ som for Al_2O_3 . Mange av filmene har også et bredt absorpsjonsbånd ved $1590\text{--}3760\text{ cm}^{-1}$ fra OH-bindinger. Dette gjelder særlig filmer som har ligget langt bak i kammeret under deponeringen. Filmer som har ligget lengre fram i kammeret har en relativt sett svakere absorpsjon i dette området, men har til gjengjeld lavere transmittans.



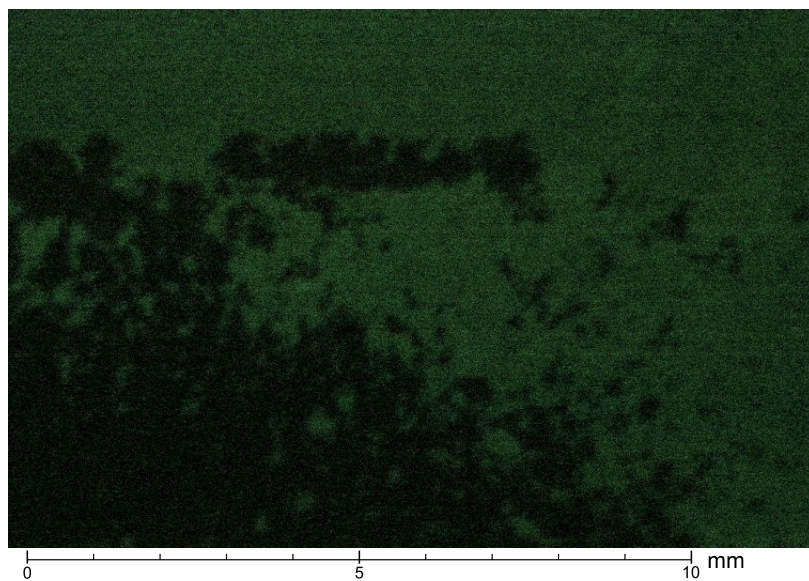
Figur 5.27: FT-IR-spektra av Alq_3 filmer dekket av Al_2O_3 deponert på silisiumsubstrat. Kurvene representerer fraksjon transmittert lys og tall over 1.0 kan komme av avvik fra kalibreringen av instrumentet.

5.1.6.3 Stereomikroskopi

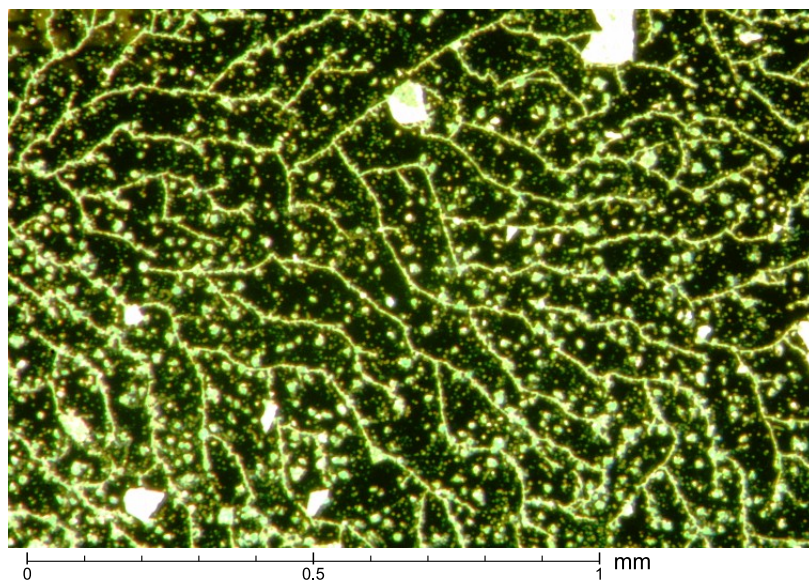
Stereomikroskopiundersøkelser viser at prøvene der Alq_3 er forsøkt dekket med Al_2O_3 ofte danner et jevnt dekke over store områder, avbrutt av enkelte agglomerater med en ring rundt seg (se Figur 5.28). Andre steder flasser filmen av på en slik måte at restene danner et forgrenet mønster med spredte Alq_3 -agglomerater imellom (se Figur 5.30). Det ble observert ved visuell inspeksjon under deponeringen at oppsprekking av Al_2O_3 -filmen skjer før deponeringen er ferdig. Figur 5.29 viser hvordan filmen luminescerer best der det er film igjen.



Figur 5.28: Stereomikroskopibilde av KH 84 som viser jevnt dekkende film (øverst), oppsprukket Al_2O_3 -lag (nederst til høyre) og område der filmen har falt av (nederst til venstre).

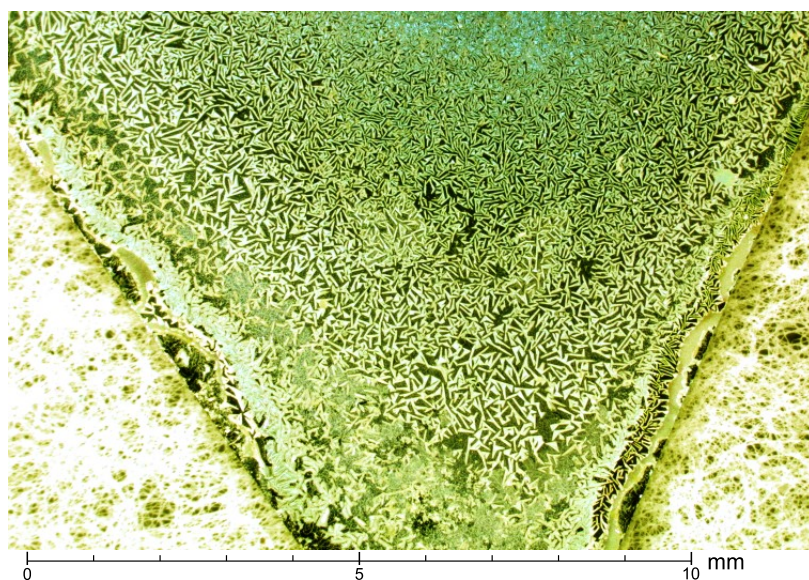


Figur 5.29: Stereomikroskopibilde av samme område som Figur 5.28 (noe forskjøvet) som er tatt ved å kun belyse prøven med UV-lys. Bildet viser merkbart mer luminescens fra området der Al_2O_3 -laget fortsatt sitter på.

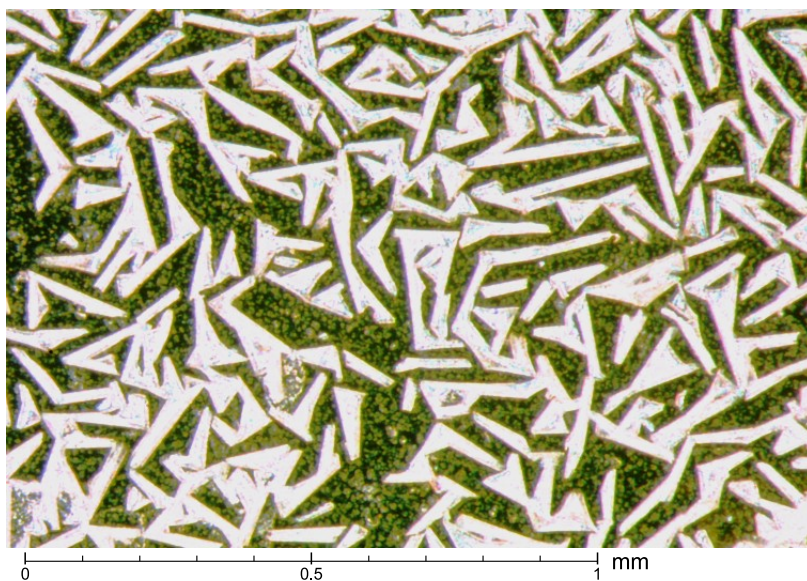


Figur 5.30: Stereomikroskopibilde av forstørret område nederst til venstre i Figur 5.28 der Al_2O_3 -filmen har falt av og kun rester i et forgrenet mønster sitter igjen.

I likhet med de fleste andre prøver ble KH 84 deponert på to silisiumsubstrater samtidig. Et som ligger lenger bak i kammeret (lengst fra der forløperne kommer inn), og et som ligger lengst fremme i kammeret. Figur 5.31 og Figur 5.32 viser hvordan Al_2O_3 -laget på prøven som lå lengst fremme sprekker opp slik at flakene ruller seg opp.

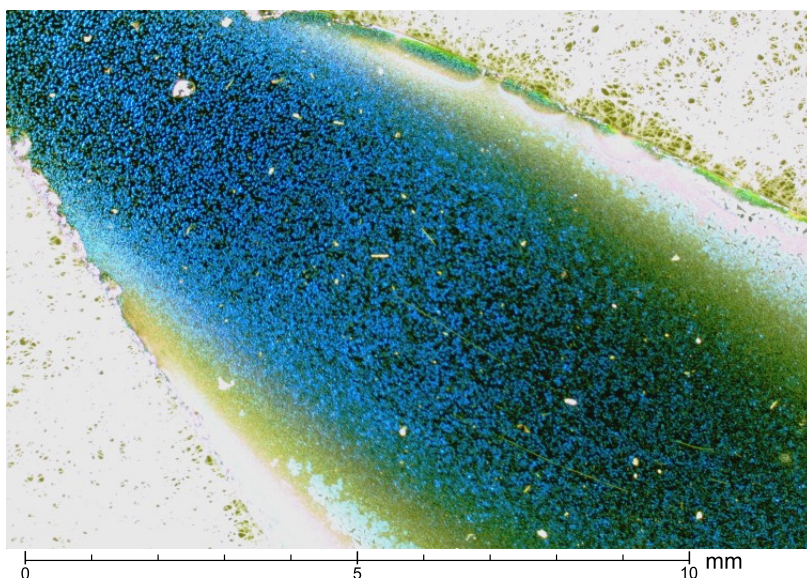


Figur 5.31: Stereomikroskopibilde som viser kanten av prøven som har ligget lengst fremme i kammeret under deponering. Prøven ligger på støvfritt papir som kan ses til høyre og venstre i bildet.



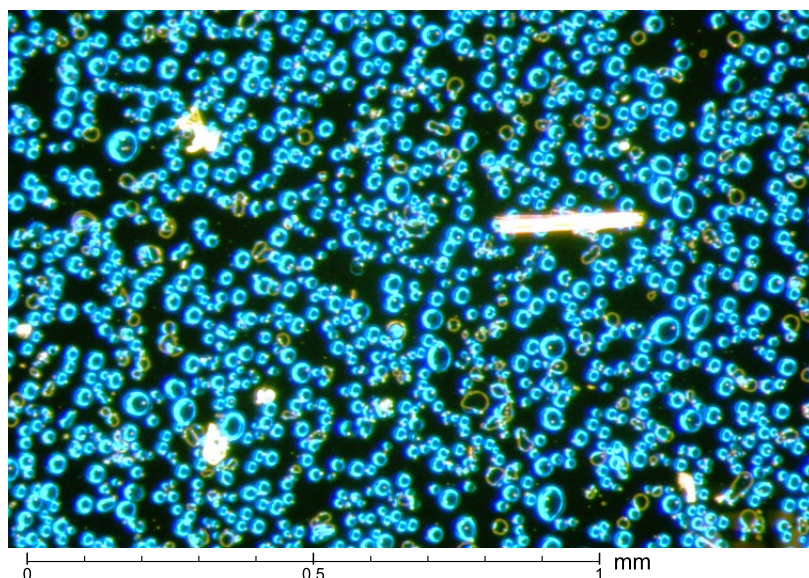
Figur 5.32: Stereomikroskopibilde som viser Al₂O₃-lag som ruller seg opp idet det løsner fra underlaget som er dekket av agglomerater av Alq₃.

Prøven lengst fremme i kammeret har også områder som ikke har sprukket opp, men som tilsynelatende er dekket av film. Figur 5.33 viser hvordan denne delen av prøven har en blå farge. Dette er antageligvis en følge av optisk interferens som avhenger av tykkelsen til Al₂O₃ og forskjellen i brytningsindeks mellom Al₂O₃ og underlaget, da dette er et vanlig fenomen for transparente filmer i dette tykkelsesområdet.



Figur 5.33: Stereomikroskopibilde som viser fremre del av den fremste prøven (samme som i Figur 5.31). Blåfargen kommer antagelig av tykkelsen på Al₂O₃-laget.

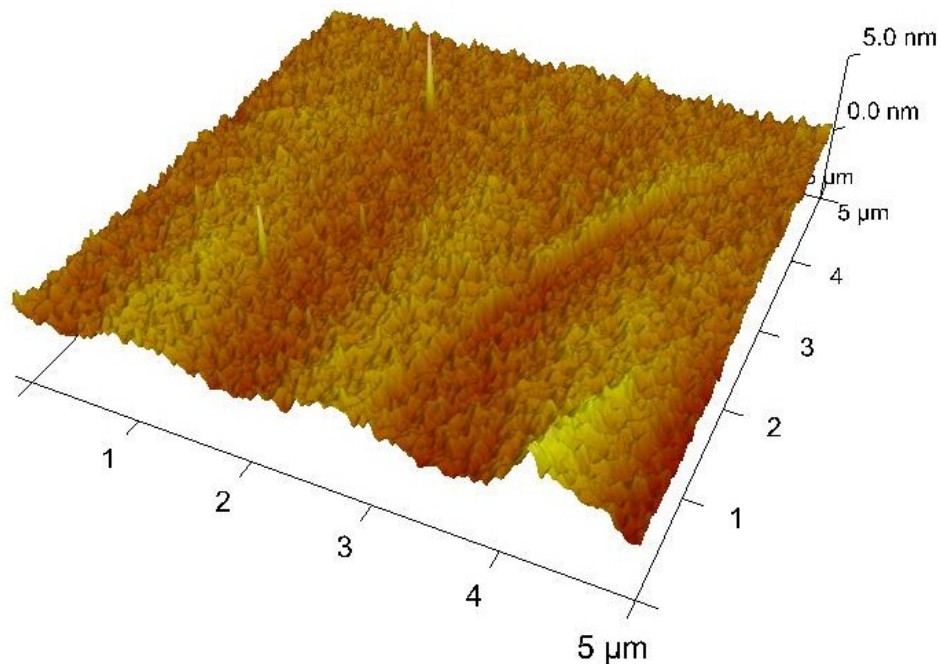
Figur 5.34 viser at filmen er full av eller boblelignende enheter av varierende størrelse, der alle er under ca. 50 μm i diameter. Det er også mulig å se små lyse prikker i forbindelse med disse. Dessuten er det enkelte gule figurer til stede, som ser ut som ringer eller omriss av bobler.



Figur 5.34: Stereomikroskopibilde som viser boblelignende strukturer, små lyse prikker og noe som kan se ut som omriss av bobler. I tillegg ligger noen hvite biter av avskallet film fra andre deler av prøven på overflaten.

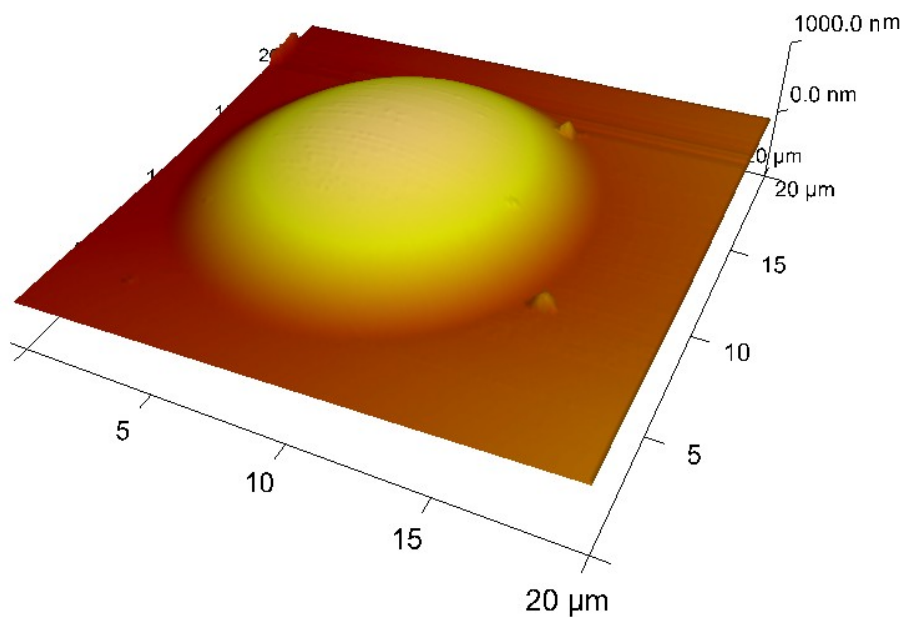
5.1.6.4 AFM

Overflaten av prøve KH 84 ble studert med AFM. Prøven er i utgangspunktet et forsøk på å lage en ca. 130 nm tykk Alq3-film og dekke denne med 50 nm Al_2O_3 . Selve filmen virker jevn, med en ruhet på 0,27 nm, men har bølger eller folder som er om lag en mikrometer brede. Slike strukturer kan lett oppstå som en følge av at dataene kompenseres for fordreiningen av bildet (planeres) som oppstår fordi instrumentet ikke holder måleenheten i konstant høyde over prøven (se kap. 4.3.3.2). Dette er det forsøkt å ta høyde for ved å måle en flat Al_2O_3 -prøve etter målingen på denne prøven, der denne effekten ikke var til stede.



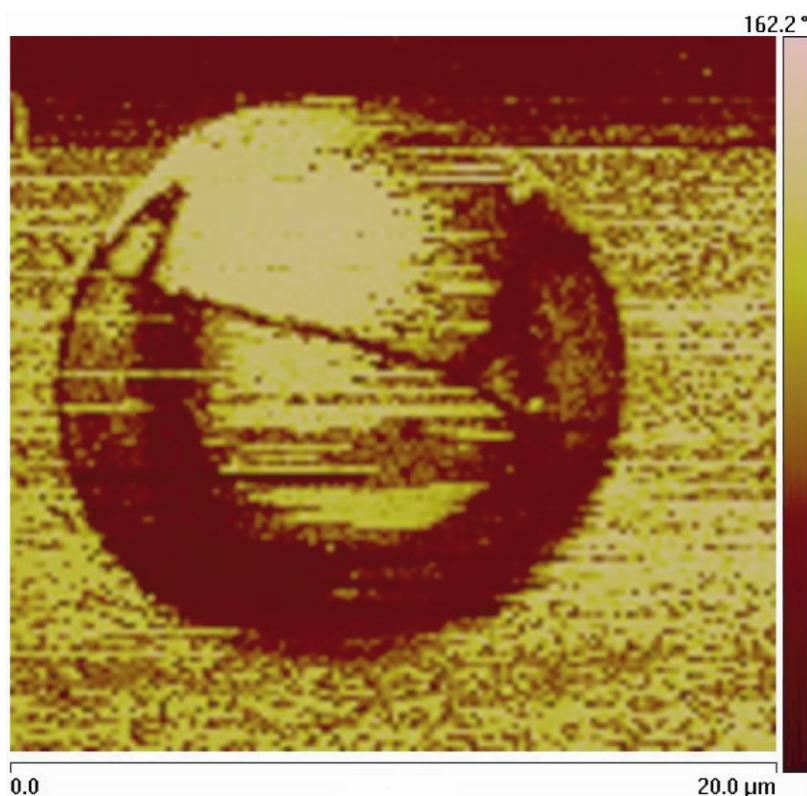
Figur 5.35: Fremstilling av folder i overflaten av KH 84. De spisse toppene er antatt å være små støvkorn. Bildet er laget etter topografiske data fra AFM. Merk at Z-aksen er forstørret 200 ganger for å få frem strukturen.

AFM-målingene viste også at de boblelignende strukturene i filmen ikke kun ligger inni, men at de stikker opp av filmen med en høyde på typisk mellom 500 nm og 1000 nm. Mange hadde smeltet sammen til større, deformerte enheter, men de minste var fortsatt sirkulære og kunne komme ned i en diameter på 10-15 μm (se Figur 5.36).



Figur 5.36: Fremstilling av bobler i overflaten av KH 84. Bildet er laget etter topografiske data fra AFM. Merk at Z-aksen er forstørret 5 ganger for å få frem strukturen.

En måling av materialets hardhet viste at boblene i utgangspunktet virker mykere enn filmen rundt, selv om midten av boblen virket noe hardere enn resten (se Figur 5.37). Dette lar seg vanskelig forklare dersom boblene består av et fast materiale. Det ble ikke gjort noe forsøk på å måle på klumpene i nærheten av boblene, da det ble antatt at disse ville kunne være såpass høye at de lett kunne knekke AFM-spissen.

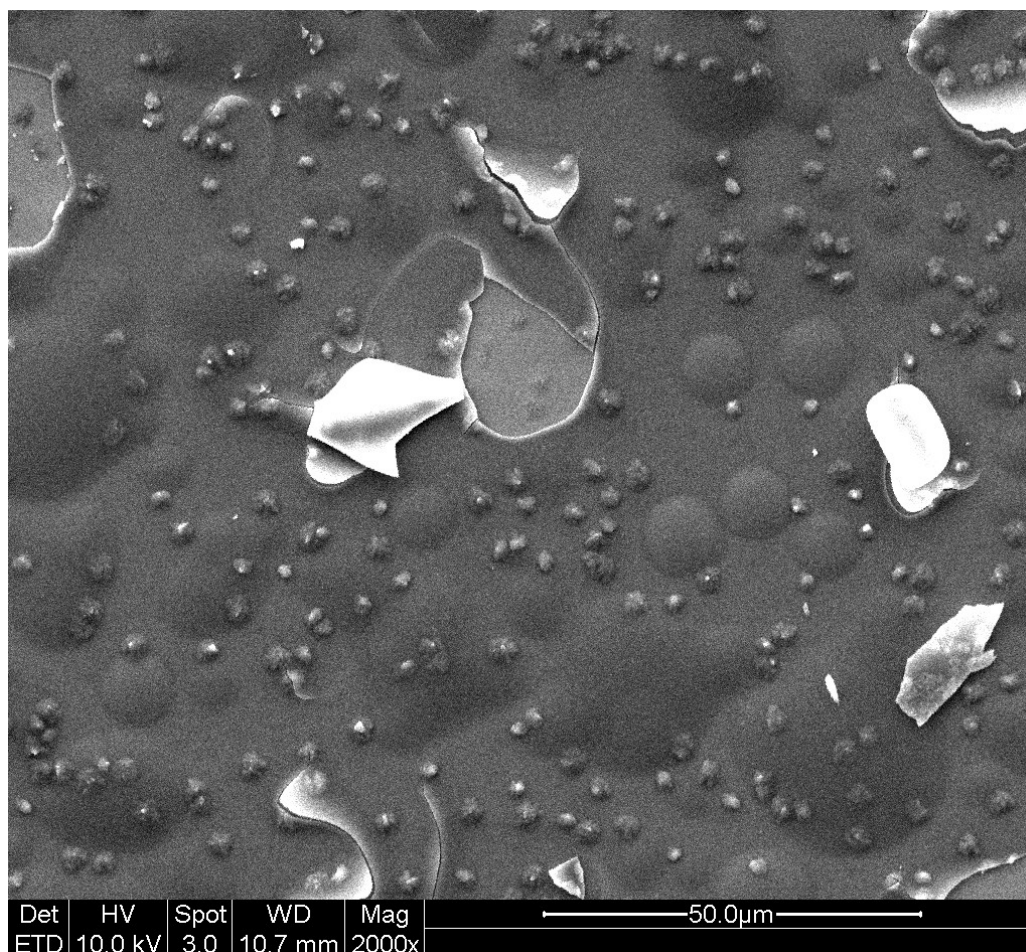


Figur 5.37: AFM-bilde som viser hardhet av forskjellige områder i forbindelse med bobler. Lysere farge betyr i utgangspunktet hardere materiale. Det mørke området øverst kan komme av forstyrrelser for instrumentet da dette også kommer frem på høydemålingen og amplitudemålingen som ble gjennomført samtidig.

5.1.6.5 SEM

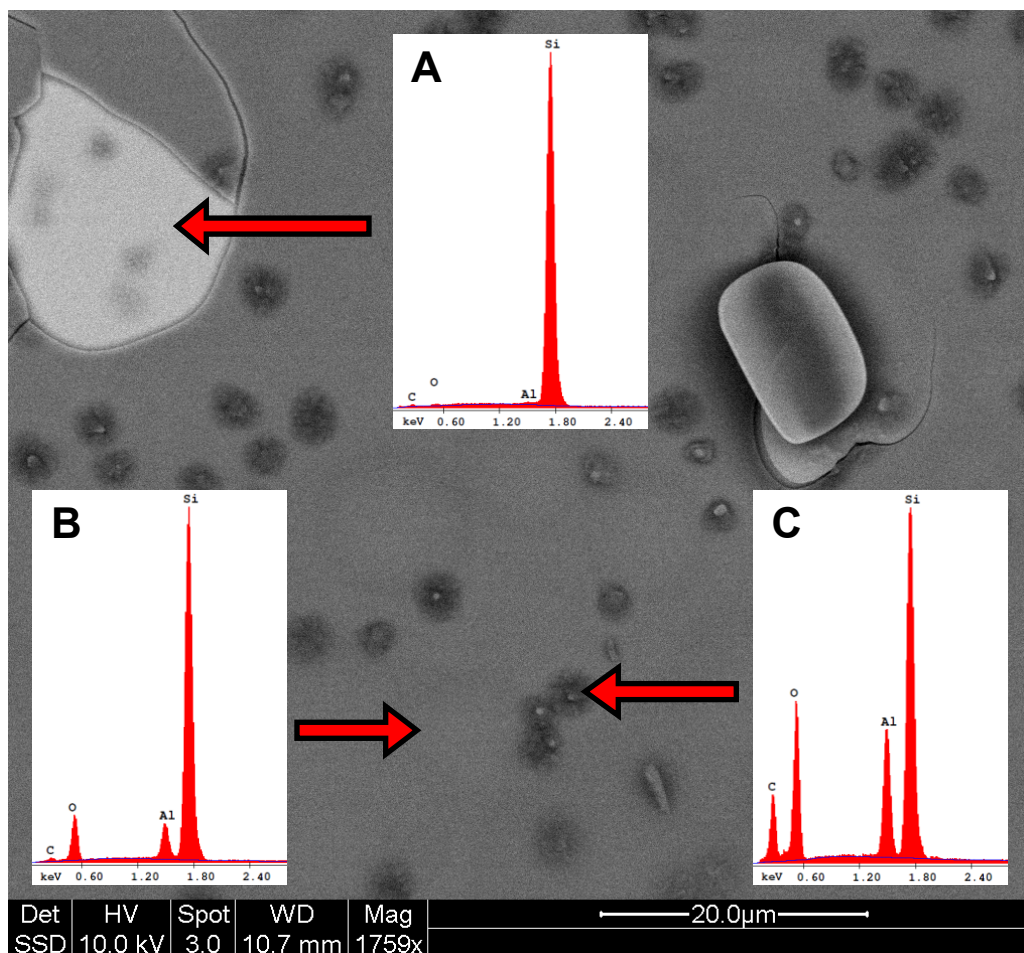
Overflaten av prøve KH 84 ble også studert i SEM. Figur 5.38 er et topografisk oversiktsbilde som viser hvordan boblene er hule, og tilsynelatende kommer av at Al_2O_3 -filmen delaminerer. Noen av boblene har også ”sprukket” eller løsnet helt fra resten av filmen, og restene av disse

avskallingene kan ses på bildet. Bildet viser også mange små klumper i filmen og i områdene der filmen har falt av.



Figur 5.38: Topografisk SEM-bilde av KH 84 som viser bobler, sprukne bobler og klumper.

Figur 5.39 viser hvor det er lette og tunge atomer i filmen, i tillegg til EDS-spektra av typiske områder. Avrundet relativ prosentvis forekomst av hvert element i de tre områdene er listet opp i Tabell 5.5 basert på EDS-analysen. Områder der det øverste filmlaget har falt av viser mest Si fra substratet. Områder med jevn film og bobler viser Al, O og Si. Klumper i filmen viser i tillegg C, både der det er film oppå og der denne har skallet av. Dette samsvarer godt med kontrastforskjellen i bildet som viser at det er lettere atomer i klumpene enn den jevne filmen, som igjen har lettere atomer enn der filmen har falt av.

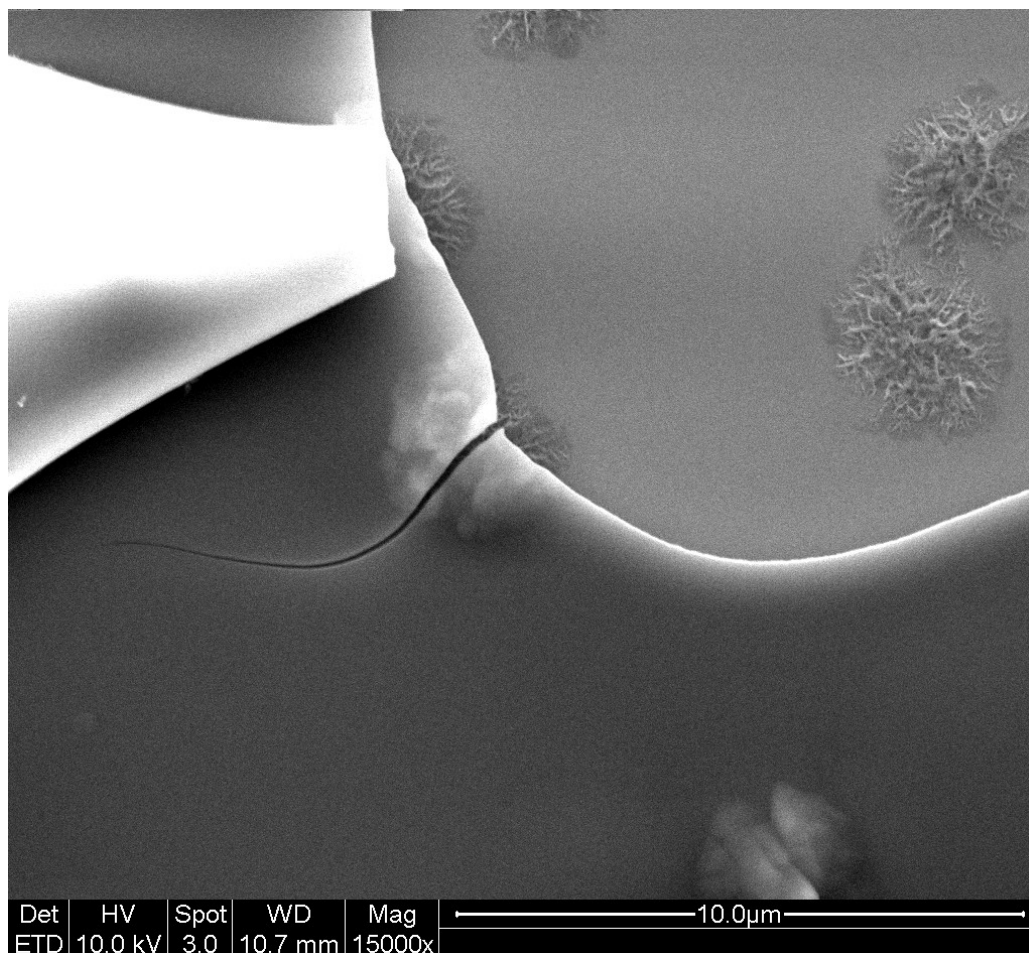


Figur 5.39: SEM-bilde av KH 84 som viser hvilke atomer som er til stede. EDS-spektra for ulike områder er også tatt med: A) Område der Al_2O_3 -filmen har falt av viser mest Si fra substratet. B) Områder med jevn film og bobler viser Al, O og Si. C) Klumper i filmen viser i tillegg C.

Tabell 5.5: EDS-analyse av tre områder på prøven

Område	C	O	Al	Si
A	7 %	1 %	0,5 %	91,5 %
B	9,5 %	20 %	5,5 %	65 %
C	42,5 %	25 %	7,5 %	25 %

Figur 5.40 viser mikrostrukturen til agglomeratene under det avskallede laget. Agglomeratenes struktur ligner et forgrenet nettverk.



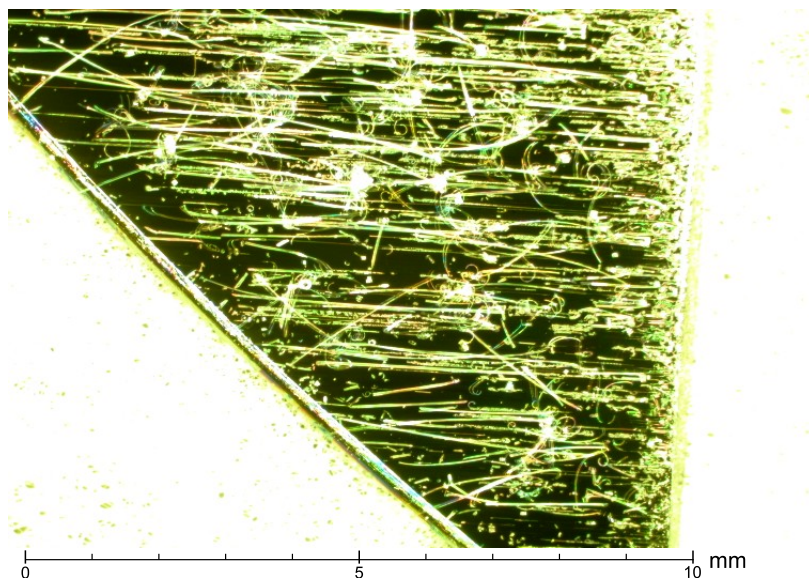
Figur 5.40: Topografisk SEM-bilde som viser den nettverklignende strukturen til agglomerater på overflaten, og hvordan de fører til klumper i Al_2O_3 -filmen når denne deponeres oppå.

5.1.7 Uregelmessig Al_2O_3

Etter perioder med deponering av Alq_3 var det ofte problematisk å deponere Al_2O_3 -filmer ved lave temperaturer med det samme utstyret. Deponeringer ved 250°C gav som regel jevne og uniforme filmer, men ved 85°C viste filmene tegn til ukontrollert vekst og mange dannet noe som kunne ligne på hvit, pulveraktig ”snø” på substratene.

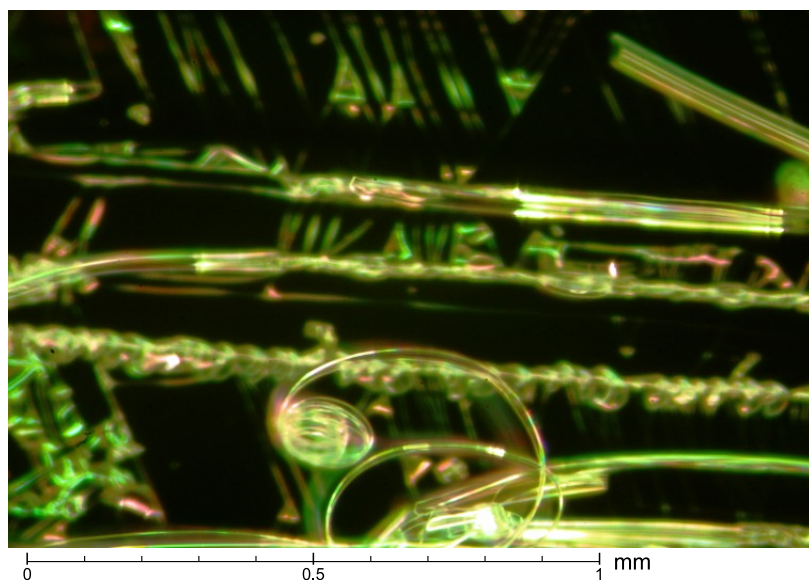
5.1.7.1 Stereomikroskopi

Studier i stereomikroskop viste at en stor del av disse strukturene kom av at Al_2O_3 dannet sammenrullede rør som bøyer seg opp fra silisiumsubstratet (se Figur 5.41). Rørene er alle mer eller mindre opplinjerte i samme retning, og mange av dem bøyer seg kraftig opp fra filmen.



Figur 5.41: Stereomikroskopibilde av KH 94 som viser Al₂O₃-rør. Prøven ligger på støvritt papir, som kan ses nede til venstre i bildet.

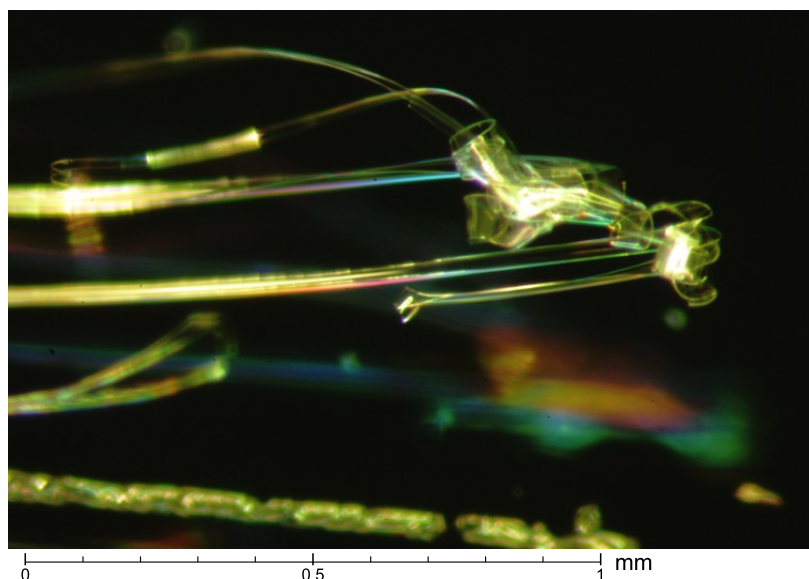
Det var også tegn til at filmoverflaten hadde sprukket opp i andre strukturer enn bare rør. Figur 5.42 er et nærbilde som viser både sprekker og en slags sikk-sakk-folder, i tillegg til rørene.



Figur 5.42: Stereomikroskopibilde av KH 94 som viser Al₂O₃-rør, sprekker og folder.

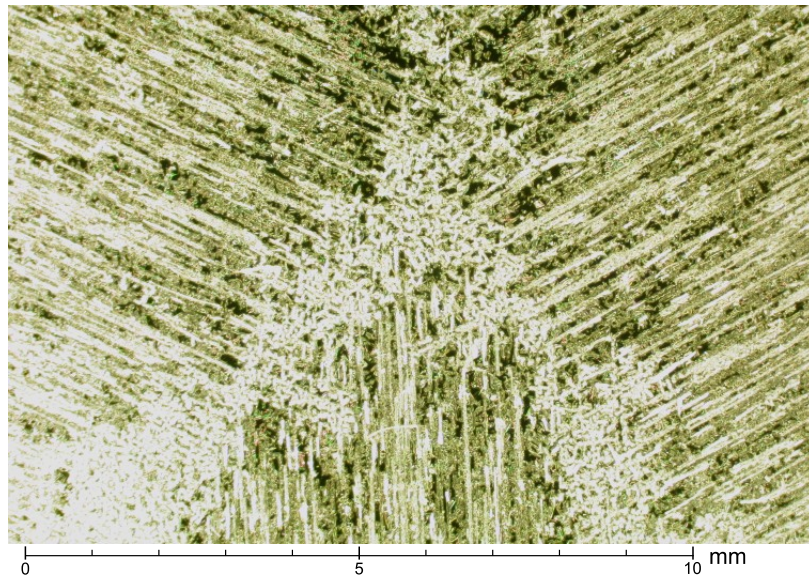
Figur 5.43 viser hvordan enden på rørene også kan rulle seg opp på samme måte som en oppskåret løvetannstilk som legges i vann. Båndene som er rullet sammen til rør er ikke brede, så det er ikke snakk om ruller med flere lag av Al₂O₃, snarere rør som så vidt er lukket

på midten. Glassubstratene viste også tykk, oppsprukket film, men her var mønsteret mer kaotisk

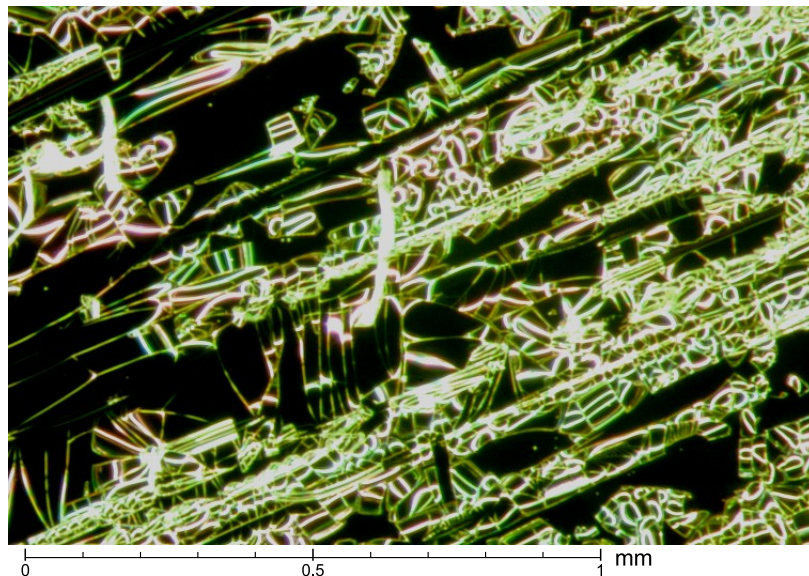


Figur 5.43: Stereomikroskopibilde av KH 94 som viser hvordan mange av Al₂O₃-rørene ruller seg opp i enden.

Enkelte prøver hadde mer enn bare ett område med opplinjerte rør. Det dannet seg da gjerne ”korngrenser” mellom disse områdene. Disse grenseområdene hadde kaotisk oppsprukket film, slik Figur 5.44 viser. Rørene står typisk vinkelrett på sidekantene til silisiumsubstratet og figuren viser et utsnitt av en prøve på et trekantet substrat. Prøven KH 87 virker hvitere og mer snøaktig enn KH 94. Figur 5.45 viser hvordan dette kommer av at KH 87 har en større grad av sprek- og foldedannelse enn ren rørdannelse.



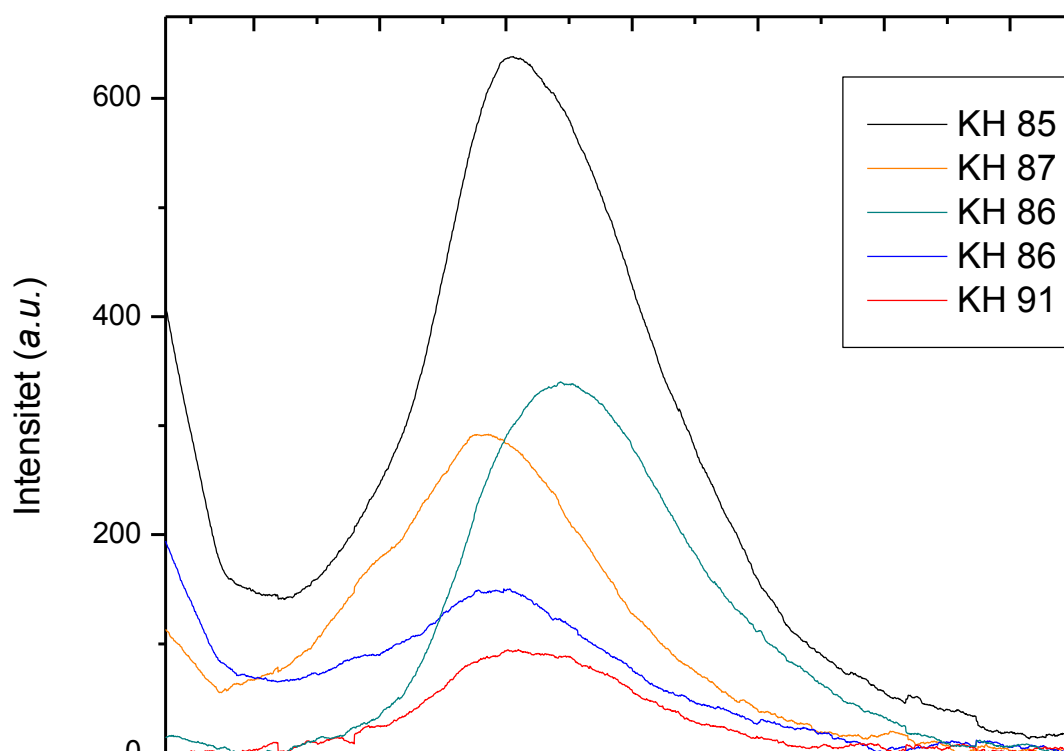
Figur 5.44: Stereomikroskopibilde av KH 87 som viser grensen mellom tre områder av rettede strukturer.



Figur 5.45: Stereomikroskopibilde av KH 87 som viser stor grad av sprekk- og foldedannelse. Bildet er tatt i området øverst til høyre på Figur 5.44.

5.1.7.2 Fotoluminescens

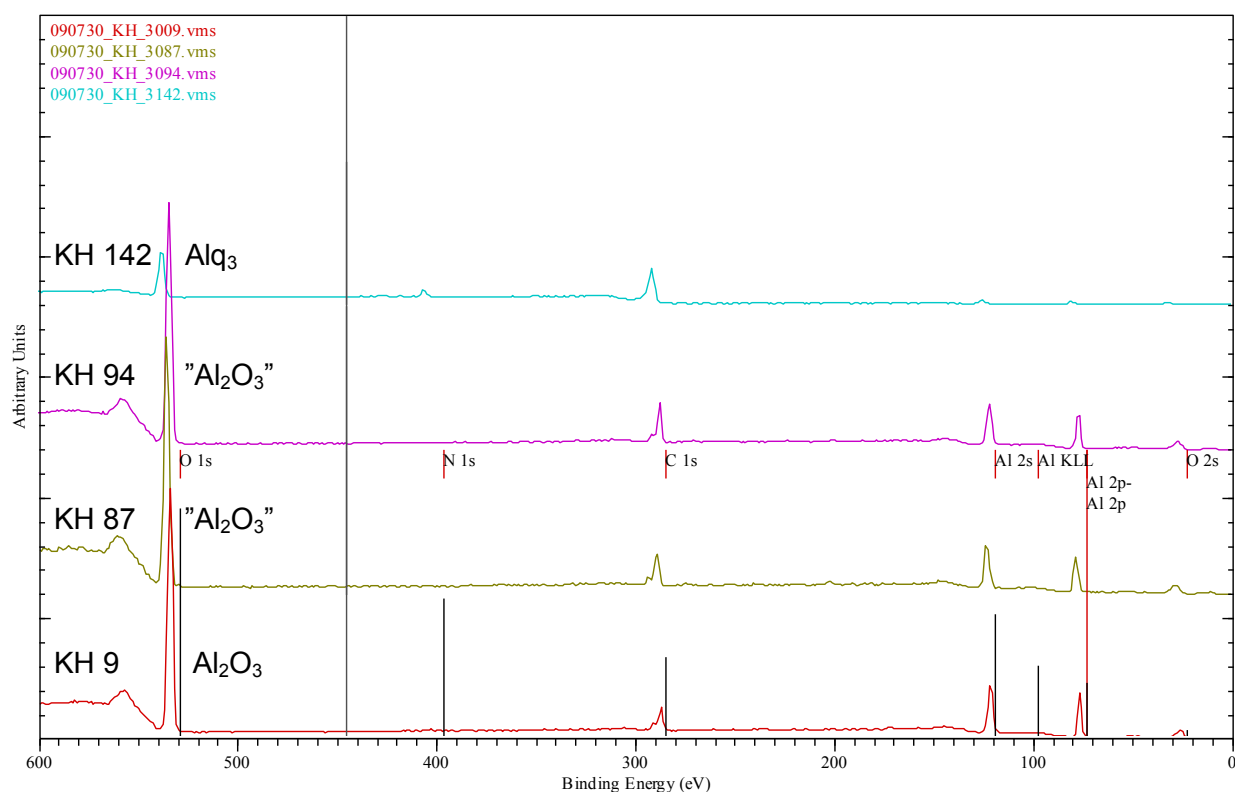
En rutinemessig undersøkelse med UV-belysning av prøvene viste at prøvene luminescerer i UV-lys. Selv om fargen på lyset minnet sterkt om luminescens fra Alq_3 lot enkelte av prøvene til å ha et mer blåaktig skjær. Fotoluminescensmålinger av disse prøvene viser at emmisjonsmaksima varierer mellom å ligge mellom 490 nm og 520 nm. Dette varierer selv på overflaten av hver enkelt prøve.



Figur 5.46: Fotoluminescensspektra av Al_2O_3 -prøver med ukontrollert vekst viser variasjon i luminescens fra forskjellige prøver, og også fra forskjellige områder på samme prøve (KH 86).

5.1.7.3 XPS

I et forsøk på å få flere indikasjoner på hvorvidt det er Alq_3 tilstede i prøvene ble to av prøvene analysert med XPS. Målet var å undersøke om det kunne påvises nitrogen i prøvene med uregelmessig Al_2O_3 . Både Al_2O_3 og Alq_3 inneholder aluminium og oksygen, og alle prøver har karbonforurensninger på overflaten, så nitrogen vil være det eneste elementet som ikke også vil være tilstede i ”ren” Al_2O_3 . Eventuelle forskyvninger av signaler fra elementene grunnet kjemiske bindinger vil være for små til å kunne detekteres [59]. Figur 5.47 viser oversiktsspektra fra analysen. Det var ikke mulig å påvise mer nitrogen enn det som finnes som sporstoffer i karbonforurensninger på overflaten av alle prøver. Tabell 5.6 viser relativ prosentvis forekomst av de forskjellige grunnstoffene, som beregnet fra spektrene. Det bør bemerkes at verdiene i tabellen angir relative prosenter og kan dermed ikke sammenlignes direkte med de andre prøvene uten å ta høyde for dette.



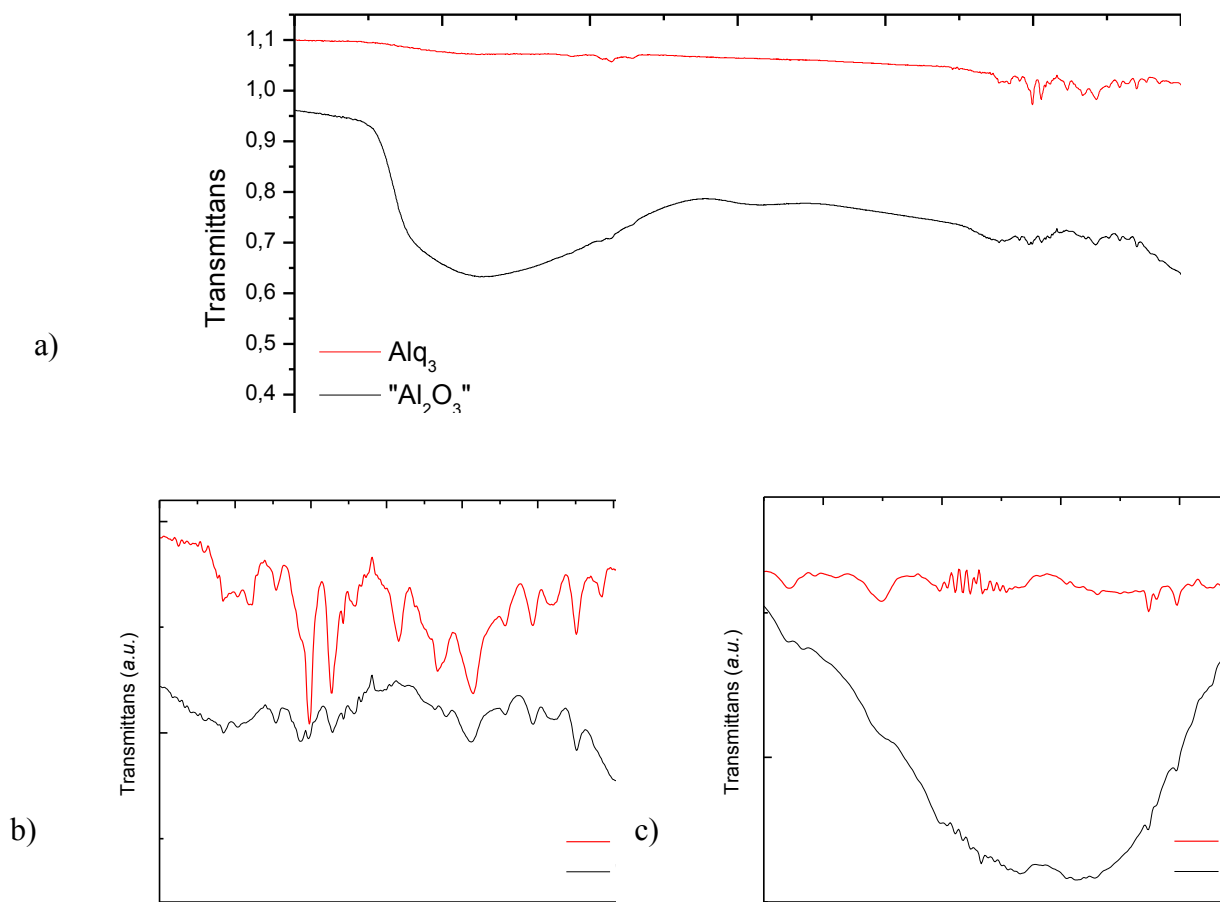
Figur 5.47: Oversiktspektra fra XPS-analyse som viser et standardspektrum fra ren Alq₃ (KH 142), spektr to "Al₂O₃"-prøver som mistenkes å være forurenset (KH 94 og 87) og standardspektrum fra ren Al₂O₃.

Tabell 5.6: XPS-resultater som viser relativ prosentvis forekomst av elementer i hver prøve.

Atom %	KH 9 Al ₂ O ₃	KH 142 Alq ₃	KH 87 "Al ₂ O ₃ "	KH 94 "Al ₂ O ₃ "
Al 2p	27.599	4.743	23.582	22.884
O 1s	58.265	27.465	56.378	55.359
C 1s	14.136	61.528	20.040	21.757
N 1s	N/A	6.264	N/A	N/A

5.1.7.4 FT-IR-spektroskopi

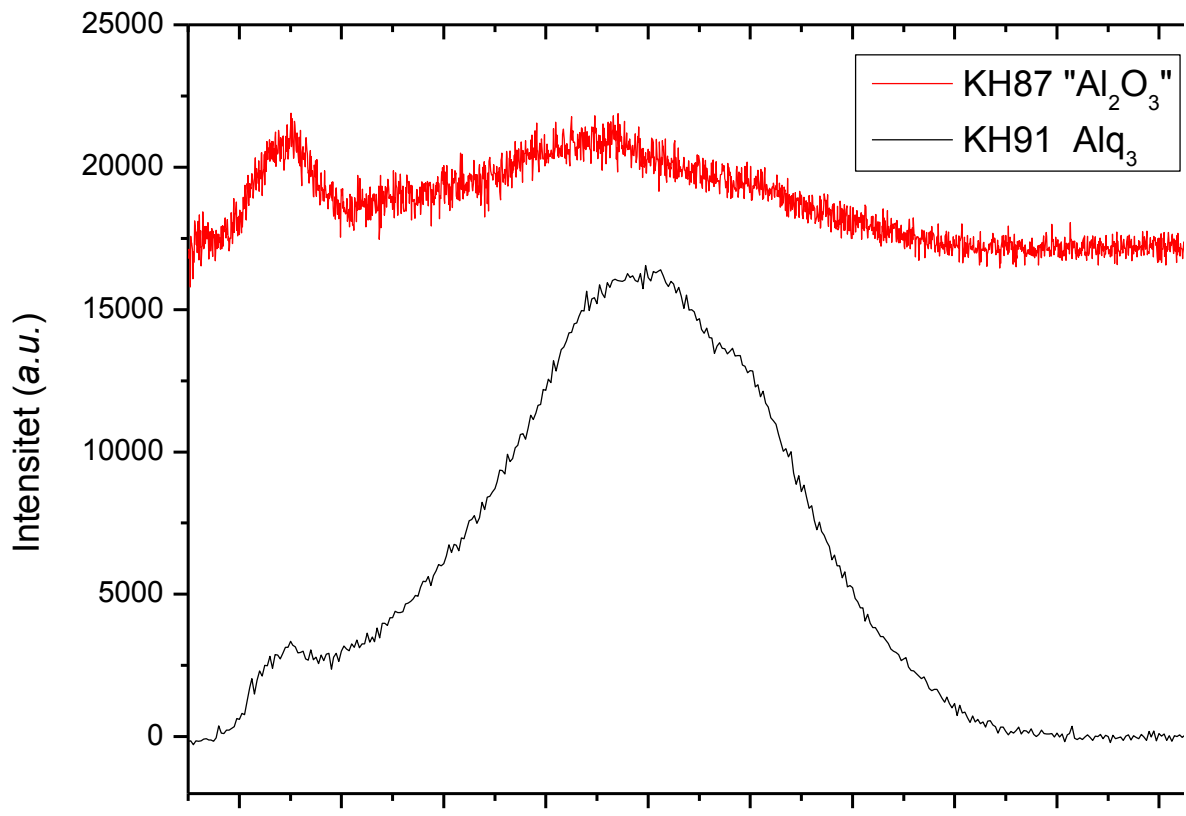
FT-IR undersøkelser (Figur 5.48) viste at prøvene har et stort absorpsjonsområde ved 2590-3760 cm⁻¹, hvilket er typisk for OH-bindinger. Spektrene har også en bulk ved 2470 cm⁻¹ og en ved 1650 cm⁻¹. I tillegg er det et stort absorpsjonsområde i området 400-1400 cm⁻¹ som kan minne om den fra vanlige Al₂O₃-filmer. De fleste spektrene viser små forstyrrelser i områder der Alq₃ har kraftige utslag, men bare KH 94 har såpass tydelige utslag at det er mulig å sammenligne dem med spektra fra Alq₃ for å undersøke om dette stoffet kan være tilstede i prøvene.



Figur 5.48: FT-IR-spektra av uregelmessig Al_2O_3 -film KH 94, sammenlignet med en film av Alq_3 , KH 48.
a) Oversiktsspektra. b) og c) Utsnitt av spektra.

5.1.7.5 XRD-målinger

Det ble også gjort GI-XRD-målinger av prøvene for sammenligning med Alq_3 . Figur 5.49 viser røntgendiffraktogram av prøve KH 87 sammenlignet med en ren Alq_3 -prøve, der begge gir signal i de samme områdene.



Figur 5.49: GI-XRD-diffraktogram av ren Alq₃ (KH 91) og Al₂O₃ med ukontrollert vekst (KH 87), begge er deponert på silisiumsubstrater.

5.2 Karakterisering av CdSe-nanopartikler og inkorporering i Al₂O₃-tynnfilm

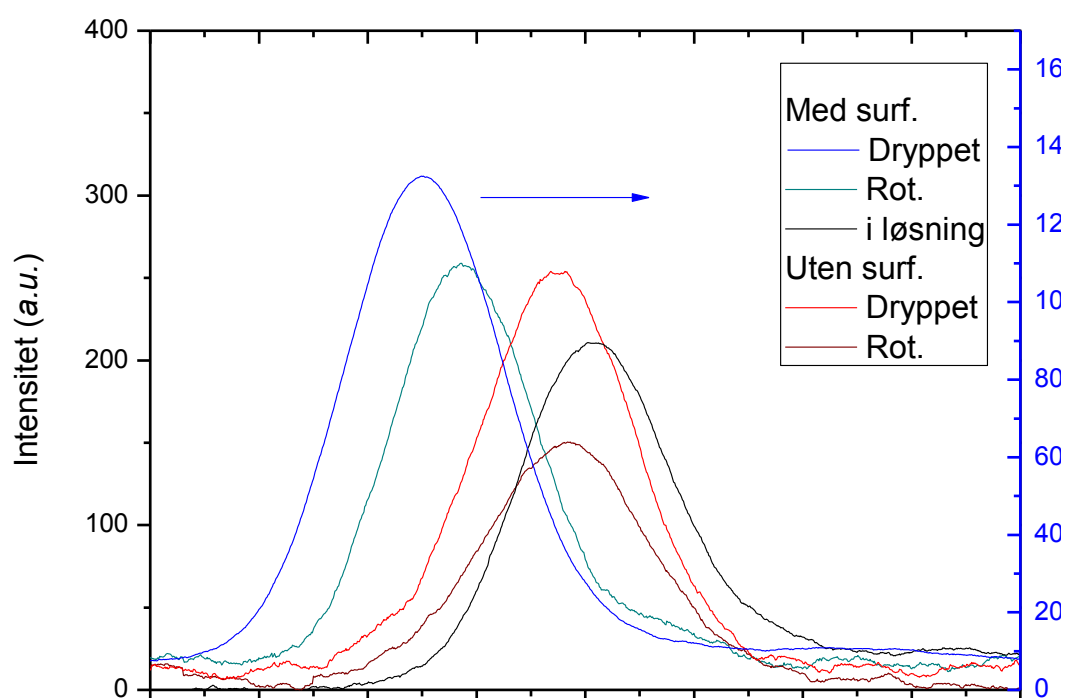
I det følgende presenteres resultater fra forsøkene anngående inkorporering av CdSe-nanopartikler i Al₂O₃-filmer.

5.2.1 Karakterisering av CdSe-nanopartikler

CdSe-nanopartiklene har en oppgitt bølgelengde fra produsenten på 560 nm. Partiklenes overflate er dekket av surfaktanter som sørger for at de ikke agglomererer, selv etter flere måneder oppbevart i toluen ved 6 °C. I et forsøk på å fjerne disse surfaktantene ble partiklene behandlet med etanol, som beskrevet i kap. 4.2, hvilket førte til et bunnfall av agglomerater etter et døgn ved 6 °C. Partiklene lot seg fordele i væsken igjen (redispergere) etter 30 min i ultralydbad.

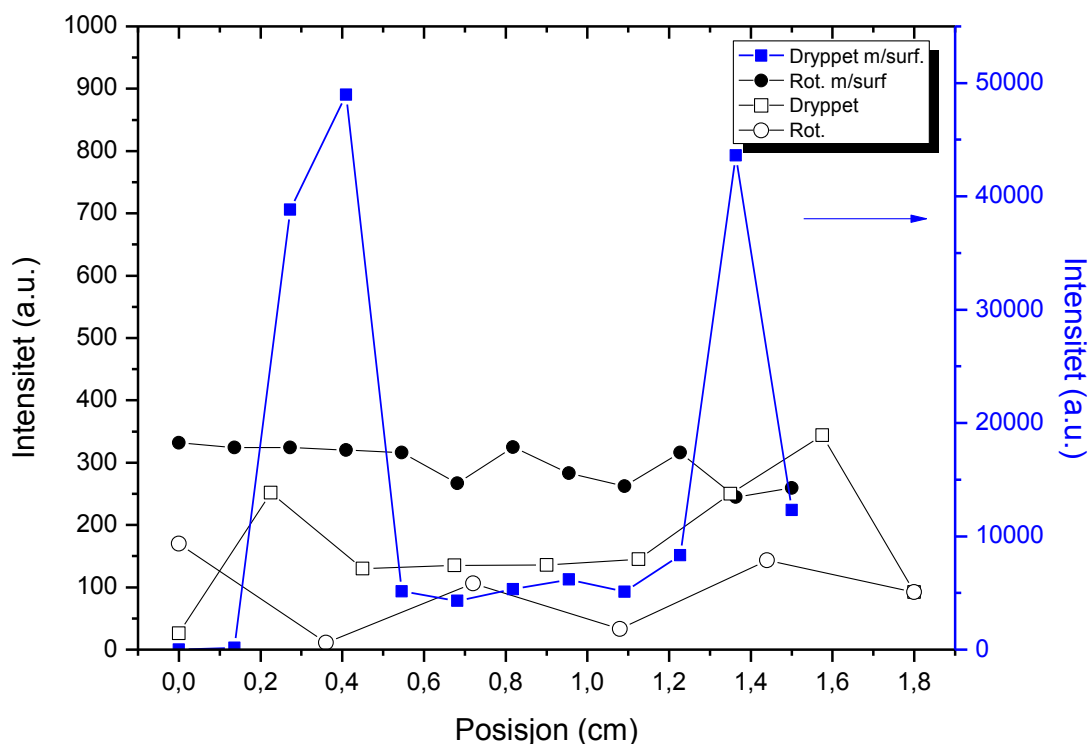
5.2.1.1 Fotoluminescens

Fotoluminescensmålinger bekreftet at partiklene luminescerer både før og etter deponering på silisiumsubstrat. Figur 5.50 viser luminescensspektra fra de ubehandlede nanopartiklene med surfaktanter i toluen (partiklene er da i en SOL), partikler dryppet på et substrat, rotasjonsbelagt på substrat, og partikler som har blitt behandlet med etanol i et forsøk på å fjerne surfaktantene og så dryppet på substrat eller rotasjonsbelagt. Spektraene er tatt etter 2 min eksponeringstid. Alle prøver deponert på substratet gir blåskiftet luminescens i forhold til de opprinnelige partiklene i toluen, men de behandlet med etanol viser mindre til denne effekten enn de ubehandlede. For ubehandlede partikler, viser pådryppede nanopartikler noe mer blåskift enn de som er deponert ved rotasjonsbelegning, men dette er vanskelig å si noe om da den pådryppede luminescererer såpass mye sterkere at den må plottes på en egen akse. Det vil ikke være riktig å sammenligne intensiteten fra partiklene i løsning med de andre prøvene, da den ikke kunne opplinjeres på samme måte som de andre ettersom den var i en glassbeholder og ikke på et substrat.



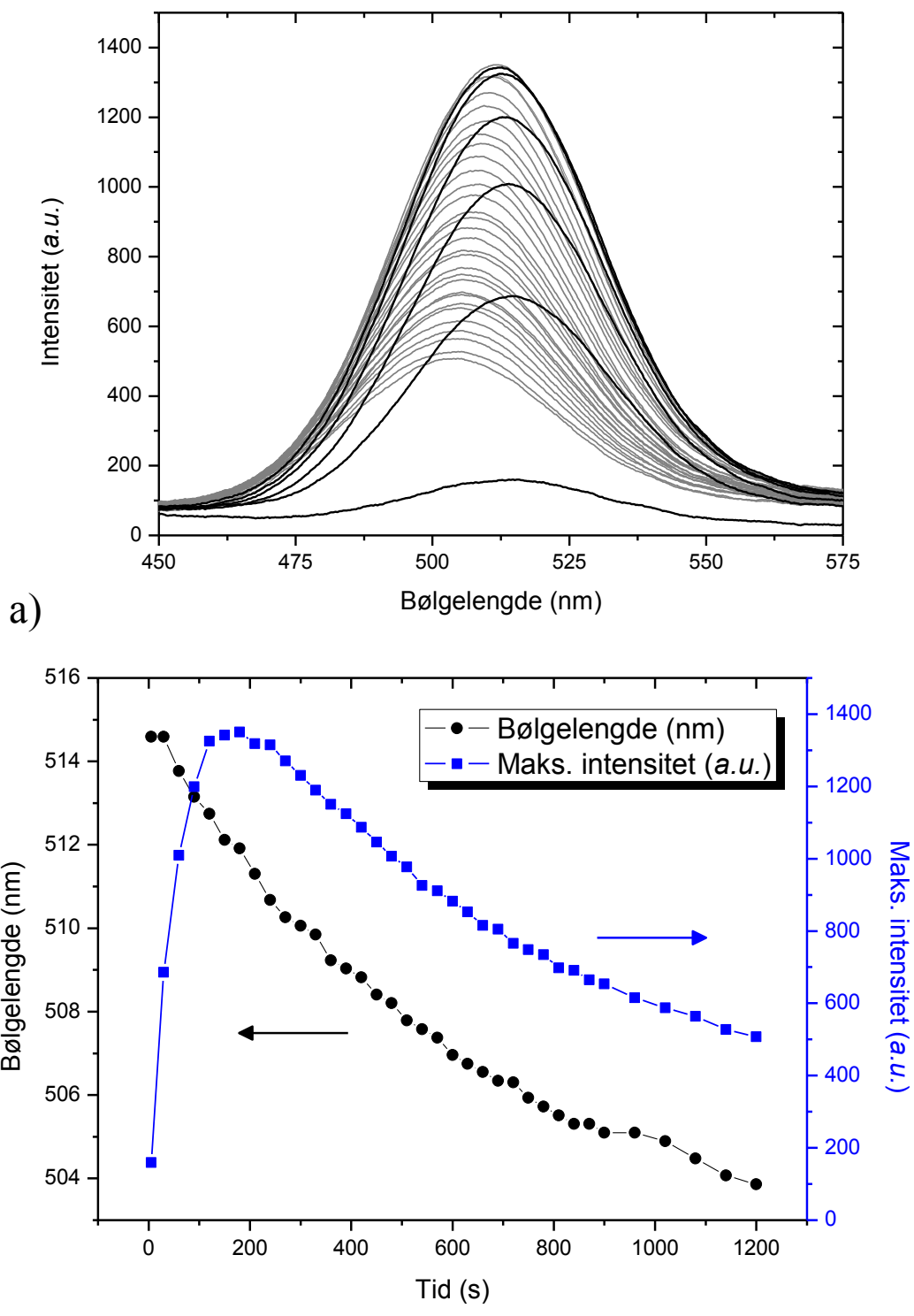
Figur 5.50: Luminescensspektra fra de ubehandlede nanopartiklene med surfaktanter i en løsning av toluen, partikler dryppet på et Si-substrat, rotasjonsbelagt på substrat, og partikler som behandlet med etanol og så dryppet- eller rotasjonsbelagt på substrat. Merk at kurven til de pådryppede, ubehandlede partiklene hører til den høyre aksene.

Enkel pådrypning fører til en høy konsentrasjon av partikler, og særlig i kanten av dråpen som blir liggende og tørke på substratet. Figur 5.51 viser en sammenligning av pådryppede og rotasjonsbelagte prøver både med og uten etanolbehandling. Den ujevne intensiteten til de rotasjonsbelagte prøvene kommer av at partiklene her hadde agglomerert i stor grad og intensiteten er mye sterkere fra disse agglomeratene. Dette hadde også skjedd i de tilsvarende pådrypte prøvene, men i mindre grad.



Figur 5.51: Forandring i intensitet under skanning av substrat med pådeponerte nanopartikler. Merk at partiklene som er pådryppet uten å fjerne surfaktantene først viser betydelig høyere intensitet enn de andre prøvene.

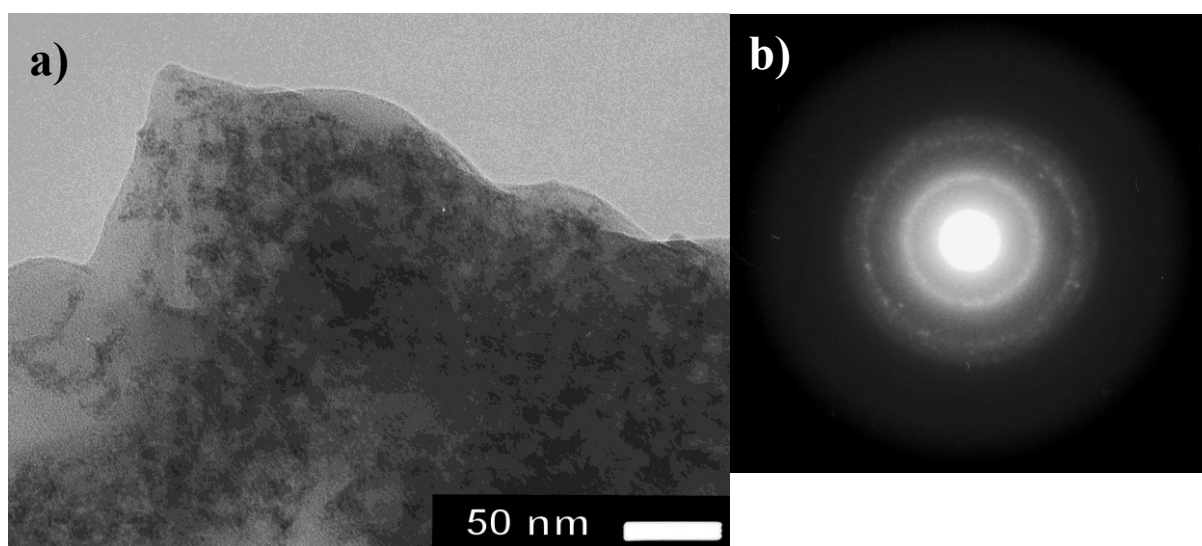
Nanopartiklene var ikke stabile under belysning fra den ufiltrerte UV-laserstrålen. Figur 5.52 viser hvordan partiklene i løpet av de første 2 minuttene øker intensiteten av utsendt luminescens til nesten det tidobbelte før den sakte degraderer igjen. Dette faller sammen med et blåskift av luminescensen fra ca. 514,5 nm til ca. 504,0 nm i løpet av de første 20 minuttene.



Figur 5.52: Variasjon av intensitet og bølgelengde av luminescens fra ubehandlede CdSe-nanopartikler under belysning med UV-laser. a) Spektre tatt med 30 sekunders mellomrom som viser hvordan luminescensen bygger seg opp (svarte kurver) for så å degradere igjen (grå kurver) mens bølgelengden hele tiden beveger seg mot den blå enden av spekteret. b) Plot av hhv. bølgelengden og intensiteten til maksimumspunktet av luminescensspektrene som funksjon av tid.

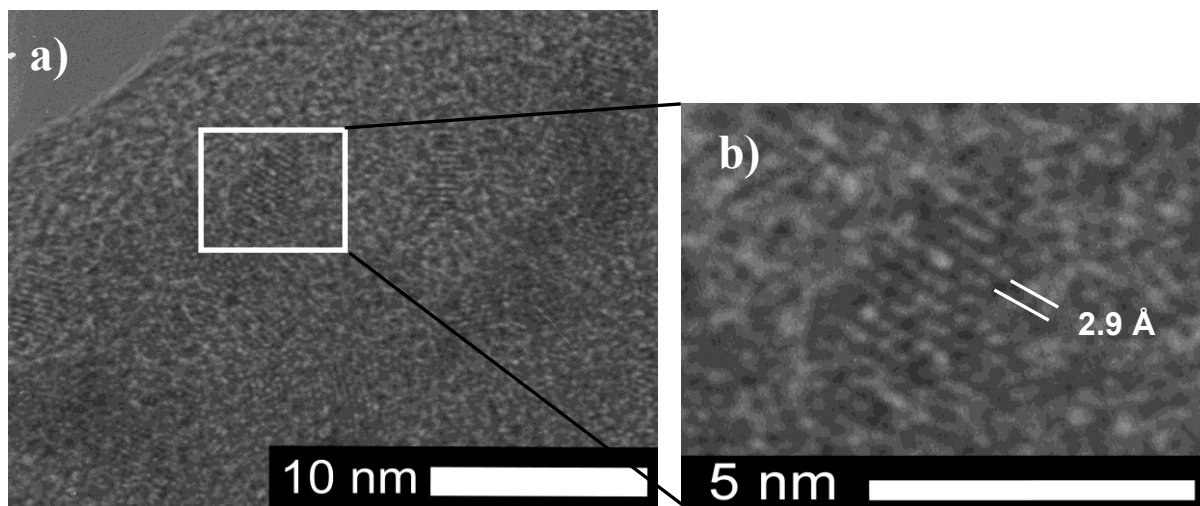
5.2.1.2 TEM

Det var ikke mulig å karakterisere de ubehandlede nanopartiklene i TEM, da surfaktantene som brukes til å hindre nanopartiklene fra å agglomerere gjorde det umulig å få et klart bilde av selve partiklene. Det ble derfor forsøkt å fjerne surfaktantene med etanol for å se om det ville gjøre det mulig å observere dem i TEM. Figur 5.53a) viser hvordan nanopartiklene agglomererer seg, men fortsatt ligger i en matrise av surfaktanter. Elektrondiffraktogrammet i Figur 5.53b) indikerer krystallinitet i form av flere lyse flekker.



Figur 5.53: a) TEM-bilde av CdSe-nanopartikler som viser agglomererte partikler som mørke felter i en matrise dannet av surfaktanter. b) Elektrondiffraktogram av nanopartiklene som viser små, lyse flekker som indikasjon på krystallinitet.

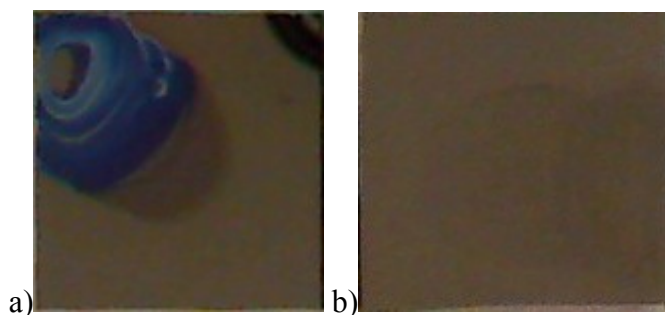
Surfaktantene var redusert til et nivå der det var mulig å ta høyoppløste bilder av nanopartiklene i TEM. Figur 5.54 viser partikler der det er mulig å se krystallplanene. Planavstanden ble anslått til å være $2.86 \pm 0.38 \text{ \AA}$, målt mellom midten av atomene i hvert plan. Dette er noe høyere enn litteraturverdien for bulk-CdSe på 2.633 \AA [60]. Selve partikkelen har en diameter på like under 5 nm, som stemmer med oppgitt størrelse (se kap. 4.2).



Figur 5.54: Høyoppløste TEM-bilder som viser krystallplanene i nanopartiklene. a) Oversiktsbilde. b) Utsnitt som viser en enkelt nanopartikkel og avstanden mellom to krystallplan.

5.2.2 Karakterisering av CdSe-nanopartikler inkorporert i Al_2O_3

Under deponering av Al_2O_3 -film på substrater med pådryppede nanopartikler med surfaktanter på, viste prøvene tegn til ukontrollert vekst på den delen av prøven der dråpen med nanopartikler hadde tørket. Dette området viste en blåfarge som ville tilsvare ca. 100 nm Al_2O_3 -film på silisiumsubstrat (eller tykkere) enda den deponerte filmen i utgangspunktet kun var ment å være 50 nm og være fargeløs. Denne effekten forsvant dersom nanopartiklene først ble behandlet med etanol for å fjerne surfaktanter (se Figur 5.55).

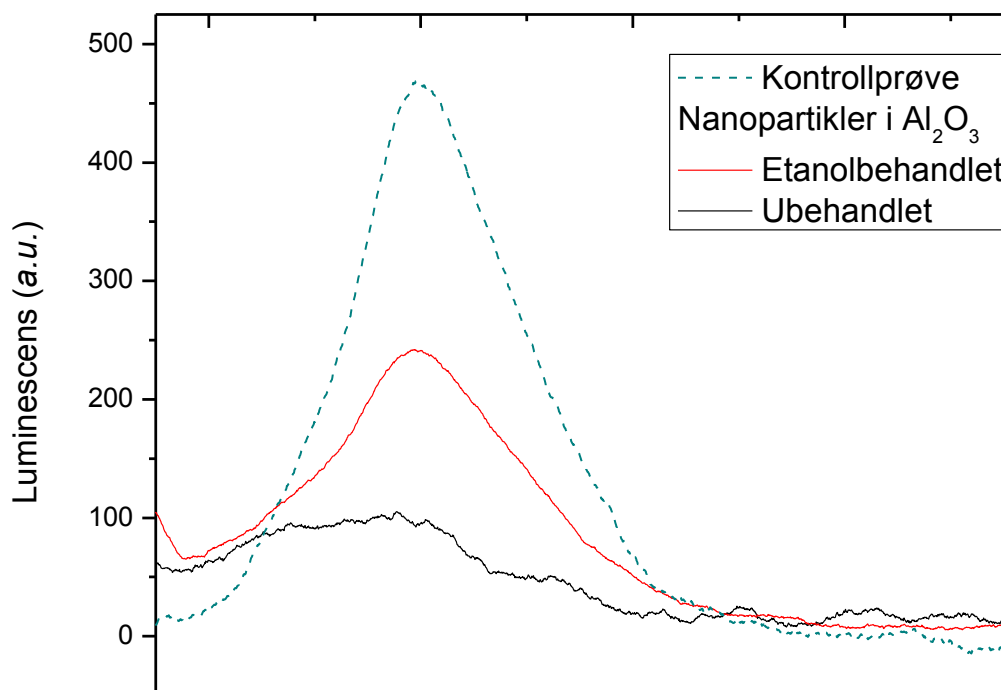


Figur 5.55 a) Al_2O_3 -film på ubehandlede nanopartikler på silisiumsubstrat viser ukontrollert vekst. Den svarte ringen øverst til høyre er refleksjon av kameraet. b) Al_2O_3 -film på partikler behandlet i etanol viser jevn vekst.

5.2.2.1 Fotoluminescens

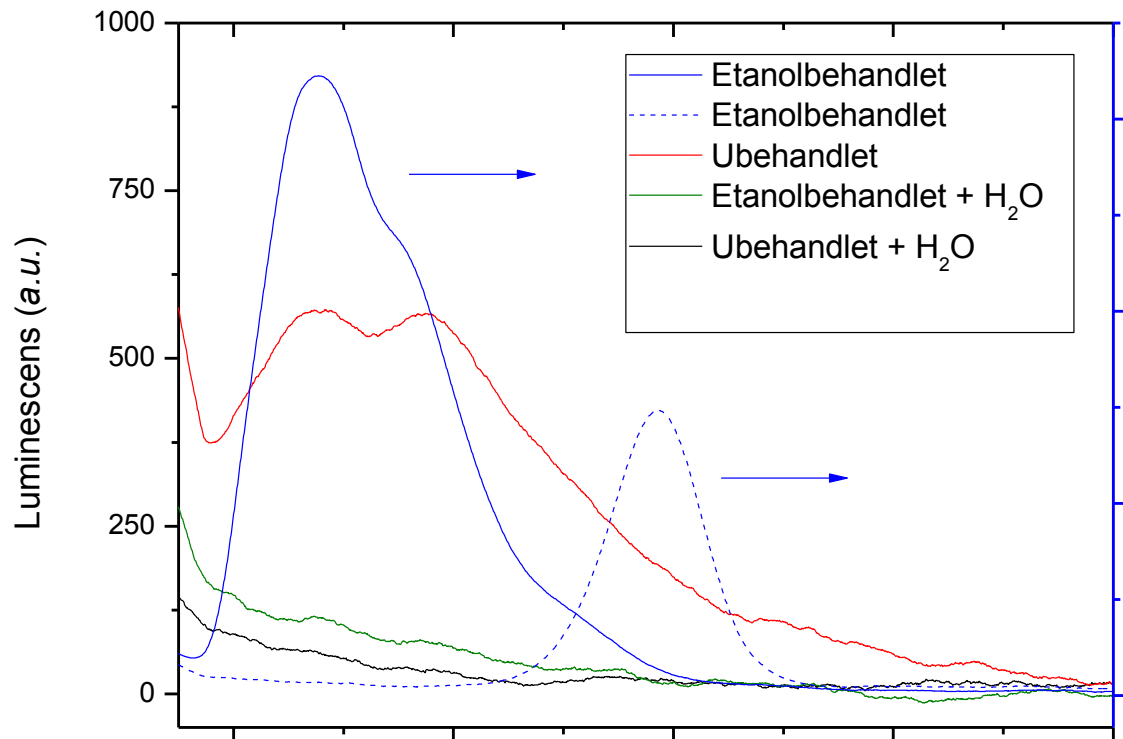
Resultatet av luminescensmålinger av partiklene som hadde blitt inkorporert i Al_2O_3 vises i Figur 5.56. De etanolbehandlede partiklene har en topp ved 500 nm, og de ubehandlede viser

noe svakere luminescens i samme område. Etter mistanke om forurensning av prøvene ble det lagt inn en kontrollprøve, et rent silisiumsubstrat, lengst fremme i reaksjonskammeret i samme deponering som nanopartiklene. Denne har en klar topp ved 500 nm. Dette vil bli diskutert nærmere i kap. 6.4.2.



Figur 5.56: Nanopartikler i Al_2O_3 sammenlignet med en kontrollprøve. De etanolbehandlede partiklene har en topp ved 500 nm, og de ubehandlede viser svak luminescens i samme område. Kontrollprøven er et rent substrat som var med i samme deponering og har en topp ved 500 nm.

Ettersom partiklene eksponeres mot H_2O ved 85 °C under deponeringen, ble stabiliteten i både vakuum og H_2O -atmosfære undersøkt ved å måle luminescens. Der H_2O var til stede synes kun en hale ved svært lave bølgelengder for begge typer prøver. Den ubehandlede prøven i vakuum viste noen områder med to topper ved hhv. 440 nm og 480 nm. Den etanolbehandlede i vakuum viste i noen områder en topp ved 440 nm og en ved 475 nm, og i andre en topp ved 595 nm som degraderte på samme måte som for nanopartiklene som ikke hadde blitt varmet. Resten av toppene forandret seg ikke nevneverdig over tid som en følge av eksponering mot laserstrålen.



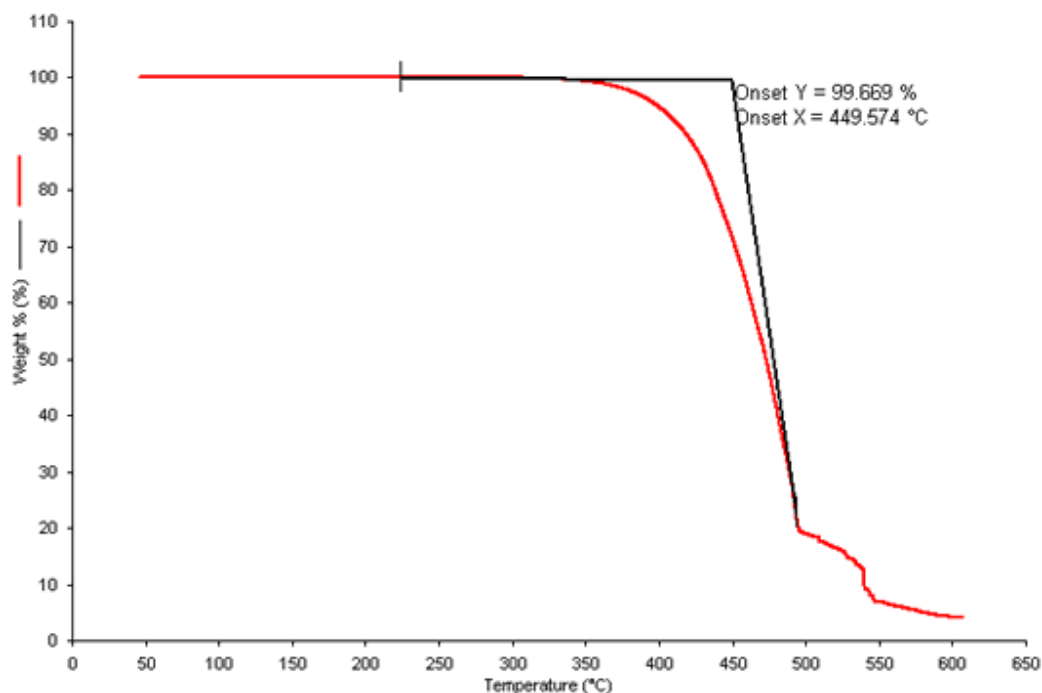
Figur 5.57: Spektra av prøver holdt ved 85 °C i 3 timer i ampuller av silikaglass. Der H₂O var til stede synes kun en hale fra spredningen av laserlyset. Den ubehandlede prøven i vakuum viste noen områder med to topper ved hhv. 440 nm og 480 nm. Den etanolbehandlede i vakuum viste i noen områder en topp ved 440 nm og en ved 475 nm, og i andre en topp ved 595 nm som degraderte på samme måte som for nanopartiklene som ikke hadde blitt varmet.

6 Diskusjon

6.1 Karakterisering av Alq_3

6.1.1 Parametere for deponering av Alq_3

QCM-analysen av vekstrate som funksjon av pulsetider ved forskjellige temperaturer viser at vekstraten er veldig lav ved 120 °C (se kap. 5.1.2.3). Dette kan komme av at temperaturen er så høy at den dannede filmen desorberer eller at overflateligander dissosierer som forklart i kap. 3.1.1.4. I følge litteraturen sublimerer ikke Alq_3 i særlig grad før ved 350 °C ved atmosfærisk trykk (se Figur 6.1). Selv om sublimeringstemperaturen vil synke ved det lave trykket i reaktoren og mengden film er lite (ett atomlag), vil det være lite sannsynlig at hele atomlaget vil sublimere allerede ved 120 °C. Det er dermed lite sannsynlig at dette er årsaken til den lave vekstraten. En mer sannsynlig sammenheng vil bli presentert under diskusjonen om etsing av Alq_3 filmen, som følger i delkapittel 6.1.2 nedenfor.



Figur 6.1: TGA-spektrum av Alq_3 viser en begynnende fordampning ved 350 °C [61].

Vekstratene ved 85 °C og 100 °C er relativt like (se Figur 5.1) og kan antyde den øvre enden av et temperaturvindu for Alq_3 . Det ble derfor besluttet å benytte 85 °C som deponeringstemperatur for Alq_3 i oppgaven.

Pulsing av Hq gir umiddelbart en masseøkning, men selv om den hele tiden vokser saktere og saktere går den ikke fullstendig i metning. Dette kan komme av at reaksjonen mellom Hq og overflaten er treg, for eksempel grunnet sterisk hindring av gjenværende reaktive seter.

De valgte parametrene er vist i Tabell 5.3.

Tabell 6.1: Pulse- og renseparametere for deponering av Alq₃

Puls	TMA	Rens	H ₂ O	Rens
Tid (ms)	150	2000	4000	1500

6.1.2 Etsereaksjoner av Alq₃

Ofte kan lekkasje av forløpere føre til tykkere film foran i kammeret, da det vil være en begrenset men konstant tilførsel av forløper som kan reagere etter CVD-prinsippet. I dette systemet er imidlertid gradienten motsatt slik at bakre del av kammeret var dekket av film, mens fremre del av kammeret der forløperne kommer inn var tilsynelatende helt rent. Dette kan komme av flere ting, eksempelvis kan det være en dekomponering av forløper som gir vekst og at denne ikke rekker å oppnå høy nok temperatur for å dekomponere før den er lenger inne i kammeret. Dette virker mindre sannsynlig, da temperaturen i reaktoren ikke er spesielt høy og den har små termiske gradienter i det aktuelle området. Dette burde uansett føre til liten sannsynlighet for å danne Alq₃-film, men Alq₃-dannelse ble observert. Alternativt kan gradientene komme av en etsereaksjon der en eller begge forløpere angriper den allerede deponerte filmen. Dette vil kunne forklare gradienten, ettersom forløperne vil være mer konsentrert foran i kammeret og spres ut samtidig som de evt. brukes opp i etsereaksjoner på veien bakover i kammeret slik at konsentrasjonen her vil være lav nok til å kun gi deponering. Reaksjonsprodukter kan også etse, men produktet av deponeringen er antatt å være CH₄, og det er vanskelig å finne en etsemekanisme for denne.

Figur 5.2 viser resultatet av en QCM-analysen, der det kommer frem at det er TMA som etser bort Alq₃-filmen dersom forløperen pulses inn i for store mengder. Filmen etses ikke av Hq. Samtlige TMA-pulser har en form som tilsier at film forsvinner så snart pulsen stanses og massen ikke lenger øker ved at TMA reagerer med overflaten. Dette kan imidlertid også komme av at et overskudd av TMA adsorberes og muligens absorberes i filmen under pulsing for så å desorbere igjen. En lang TMA-puls etser bort det meste av filmen etter først å ha gitt

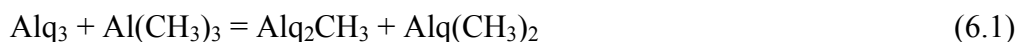
litt vekst. Massen synker også noe etter at pulsen stanses, som kan forklares med desorbering av TMA i overskudd.

Frekvensendringen kommer ikke nødvendigvis kun av filmtykkelse, idet temperaturfluktuasjoner også kan spille inn. Varmeutvikling vil imidlertid ikke kunne forklare en så stor endring, selv om den muligens kan forklare hvorfor vi ikke kommer ned til nullpunktet. Stress i deponert film vil også påvirke frekvensen av svingekvartsen. Det har ikke blitt utført noen uavhengige målinger av innebygd stress ved deponering og eventuell forandring under deponering. Det er derfor ikke mulig å forutsi hvordan stress vil påvirke resultatet.

6.1.3 Diskusjon om vekstmekanismen til Alq_3

ALD teknikken baserer seg i utgangspunktet på vekstmekanismer der hver puls av forløper etterlater en funksjonell gruppe på overflaten, som den neste forløperen kan reagere med. Dette vil i utgangspunktet resultere i dannelsen av nettverkstrukturer (slik som Al_2O_3 eller metalorganiske rammeverk (MOF) der metallatomer er bundet sammen med organiske ledd). Alq_3 er et frittstående molekyl, og filmen holdes kun sammen med van der Waals-krefter mellom molekylene. Det vil derfor være nærliggende å tro at så fort et lag Alq_3 dannes på overflaten, vil reaksjonen stoppe opp og påfølgende pulser av TMA og Hq vil kun skylle over det ferdige produktet uten å finne reaktive seter. Dette er imidlertid ikke tilfelle, og det vil i det følgende bli foreslått en mulig mekanisme for hva som fører til vekst.

Etsereaksjonen omtalt ovenfor viser at TMA reagerer med Alq_3 som allerede er deponert. Denne reaksjonen kan foregå på følgende måte:



Dette er en ligandbyttereaksjon der TMA gir fra seg en metylgruppe til Alq_3 i bytte mot en 8-quinolato-ligand. Da Alq_3 er fast ved deponeringstemperaturen og TMA er en gass, vil det som en første tilnærming kunne spekuleres i om et av, eller muligens begge, produktene vil lettere sublimere av filmen enn Alq_3 . Dette er også plausibelt da de har færre 8-quinolinato-ligander til å binde dem til resten av strukturen med van der Waals bindinger. Produktene er tidligere undersøkt i litteraturen, selv om damptrykk ikke er bestemt [62]. Dette vil kunne forklare etsingen, dersom disse dannes og damper av der TMA introduseres i kammeret. Det

burde være mulig å detektere disse spesiene ved å koble til et massespektrometeter på eksosen, men det var utenfor rammen av denne oppgaven. Forutsatt at ikke alle produktene damper av i stor grad, vil overflaten etter dette steget inneholde flere metylgrupper som Hq kan byttes ut med, og det er mulig å oppnå vekst. Produktene av den mulige reaksjonen mellom TMA og Alq₃ har ifølge litteraturen vist sterke tendenser til å danne dimerer gjennom det bidentate 8-quinolino-ligandet [62]. Dette kan innebære et steg der produktene holdes sammen som dimerer, som deretter kan dissosiere til monomerer. Tilstedeværelsen av slike dimerer kan undersøkes ved hjelp av *in-situ* FT-IR, hvilket det ikke var anledning til i denne oppgaven.

En alternativ vekstmekanisme vil være at TMA løses i Alq₃-filmen og reagerer med neste puls. Dette ville forutsette at TMA ikke reagerer med den dannede Alq₃-filmen, da dette vil føre til mekanismen beskrevet ovenfor. Dette alternativet vil dermed ikke kunne forklare den observerte etseingen av Alq₃ under eksponering mot TMA.

Et tredje alternativ vil være at TMA ikke reagerer med Alq₃, kun med OH-grupper på substratets overflate, og at disse gjendannes idet Hq-forløperen bryter bindingen mellom oksygen og aluminium for å lage et komplett Alq₃ molekyl. Dette krever at en relativt sterk kovalent binding brytes ved lav temperatur, og vil føre til tregere og tregere vekst etter hvert som filmen ble tykkere og diffusjonsveien lenger. Dette ble ikke observert.

Tidligere ved denne forskningsgruppen har det blitt foreslått en mekanisme der Hq adsorberes på overflaten av den deponerte Alq₃-filmen, gjennom pi-bindinger (van der Waals) til de aromatiske ligandene rundt aluminiumet [19]. Dette er en plausibel mekanisme, da Alq₃-molekylene allerede danner slike bindinger seg imellom. Dette vil imidlertid ikke alene gi en forklaring på etsingen av filmen med TMA, men vil kunne regnes som en tilleggseffekt som spiller inn i større grad dersom TMA-pulsen er kort nok.

Det vil ikke være riktig å kalle denne prosessen en ideell ALD-prosess ettersom TMA-steget ikke er selvbegrensende. Dersom kun det øverste overflatelaget reagerer med TMA kan det oppnås kontrollert vekst, selv om den ikke vil være selvbegrensende i seg selv. Dette vil krever mye av temperaturkontrollen, og pulsetidene til TMA.

Det ble ikke dannet jevne filmer av Alq_3 i denne oppgaven. De dannet heller agglomerater eller porøse filmer. De små enhetene på overflaten kan være krystallitter, hvilket ville passe godt med rapportene i litteraturen om nanokrystallinsk materiale (se kap. 2.5.1). Den ujevne overflaten kan ha sammenheng med at Alq_3 ikke består av et nettverk av atomer slik ALD-filmer vanligvis gjør, men av molekyler som holdes sammen av van der Waals-krefter og som dermed ikke nødvendigvis må danne et jevnt amorph lag eller sammenhengende krystallitter. Alq_3 -molekylene vil, avhengig av forholdene, kunne diffundere rundt på substratet og samle seg i større agglomerater dersom dette er termodynamisk gunstig. Langsom avkjøling gir anledning til å danne større agglomerater, mens hurtig avkjøling ”quencer” strukturen og den danner isteden et slags nettverk. Uniform film kan muligens oppnås ved enten å nedkjøle meget raskt, eller å forsøke å deponere ved lavere temperaturer. Dette utelukker naturligvis ikke at det er mulig å lage jevne filmer av Alq_3 med ALD-teknikken, men det kan forklare hvorfor mange av filmene er strukturert på en helt annen måte enn det ALD-filmer vanligvis er.

6.1.4 Undersøkelse av reaksjon mellom Alq_3 og H_2O med *in-situ* QCM

Ut ifra foreslått degraderingsmekanisme fra litteraturen (se kap. 2.5.1.4), er det rimelig å anta at H_2O burde dampe av og føre til en merkbar nedgang i masse når H_2O blir tilført til Alq_3 -filmen, dersom denne reaksjonen forløper raskt nok til å kunne degradere filmen. En slik masseendring ble ikke observert. I stedet samsvarer resultatene godt med H_2O som adsorberer på-, og muligens også absorberes i, filmen, før det desorberer igjen når tilførselen stanses. Med andre ord observeres det ingen tegn til reaksjon mellom film og H_2O , hvilket indikerer at det burde være mulig å deponere Al_2O_3 på Alq_3 ved 85°C med bruk av H_2O som forløper. Dette kan forklares med at reaksjonen der H_2O degraderer Alq_3 er for langsom til å bryte ned filmen ved de eksponeringstidene som benyttes i deponeringen.

6.1.5 Fotoluminescens og degradering

Det ble observert en fotoluminescensmaksima på 520 nm for filmer av Alq_3 som hadde vært i kontakt med fuktig luft, og dette stemmer godt med det som er rapportert i litteraturen (se kap. 2.5.1.3). I litteraturen foreslås dette å være en blanding av α -fase (altså meridional isomer) med emisjonsmaksima på 505 nm og amorf fase med emisjonsmaksima på 540 nm [15]. Samtlige faser bestående av meridionale isomerer har emisjonsmaksima i dette området. Dersom prøvene fortrinnsvis er amorfe og nanokrystallinske, vil dette forklare vanskelighetene med å oppnå gode XRD-resultater.

Degradering av filmene synker eksponensielt med tid, basert på intensitet av fotoluminescens. Eksponensielt henfall tyder på sannsynligheten for at en gitt luminescerende enhet skal slutte å luminescere er konstant i tid. Dette tyder på at prosessen ikke er begrenset av diffusjon, men av reaksjonshastigheten. Dette kan stemme med reaksjoner med H_2O . Spesielt siden tørr luft stanser degraderingen helt. Dette stemmer også med funn i litteraturen [30]. Det er ikke funnet noen tilfredsstillende forklaring på hvorfor prøvene som ble kjølt langsomt luminescerer bedre enn de som ble kjølt hurtig. Det kan spekuleres i om en raskere nedkjøling av prøven vil føre til en dårligere krystallinitet, og at dette går utover luminescensen da amorft materiale er rapportert å ha mindre effektiv luminescens (se kap. 2.5.1.3). Som tidligere nevnt ble det observert en forskjell i topografien mellom hurtig og langsomt nedkjølte prøver, men det ble ikke funnet ut om dette har en sammenheng med luminescensforskjellen, og i så fall hvilken.

Ettersom prøven gulner både av å bli tatt ut i luft og ved å introdusere kun H_2O i reaksjonskammeret (og dermed ikke O_2 eller andre gasser) like etter deponeringen, tyder dette på at det er hovedsakelig H_2O som er ansvarlig for denne hurtige endringen i farge. Siden QCM-analyser viste at H_2O ikke reagerer kjemisk med Alq_3 i stor grad over kort tid, er det grunn til å anta at fargeendringen antagelig ikke kommer av degradering av Alq_3 som følge av kjemisk reaksjon med H_2O . Litteraturen hevder at hvit eller gulhvitt Alq_3 kjennetegner facial isomer, og at den meridionale isomeren gir gul farge på materialet (se kap. 2.5.1.3). Dette kan indikere at det i dette tilfellet ble laget facial isomer av Alq_3 som deretter omdannes til meridional etter kort tid ved kontakt med H_2O . I tillegg er det kjent at facial isomer har kort levetid i løsninger, til fordel for meridional isomer [27, 63], og introduksjonen av vann inn i reaksjonskammeret gir mer enn nok H_2O på overflaten til å fullstendig innhulle Alq_3 -molekylene.

Den gulbrune fargen prøven får etter lang oppbevaring i luft, passer godt med at dette kommer av en reaksjon mellom Alq_3 og H_2O i luft der det spaltes av Hq, ettersom oksygen polymeriserer Hq og danner brune produkter [31]. Da skiftet fra gul til gulbrun går mye tregere enn skiftet fra hvit til gul, kan dette tyde på at de to ikke nødvendigvis er samme prosess. Dersom begge fargeskiftene skulle ha vært et resultat av kjemisk reaksjon med H_2O kan en forklaring på de forskjellige hastighetene være at H_2O reagerer med overflaten av prøven de første minuttene, og at laget av reaksjonsprodukter danner en barriere som vannet

må bruke lang tid på å diffundere gjennom på vei inn i prøven. Ettersom prøvene er tynne filmer av store molekyler med en relativt åpen struktur for vann virker dette usannsynlig, særlig med tanke på det store overflatearealet som observeres med SEM og AFM. Degraderingen av luminescens, som følger av reaksjon med vannet, er også eksponentielt avtagende. Dette tyder på at degraderingen er reaksjonsbegrenset, ikke diffusjonsbegrenset, og vil gå tregere etter hvert som det blir mindre og mindre igjen å reagere med. Det virker mer sannsynlig at det første fargeskiftet kommer av en rask overgang fra facial- til meridional isomer ved kontakt med H_2O , og at fargeskiftet fra gult til gulbrunt kommer av reaksjonen mellom H_2O og Alq_3 som går sakte i bakgrunnen hele tiden.

At Alq_3 har en overgang fra facial til meridional isomer når den tas ut i luft understøttes av målinger av fotoluminescens med fokus på endring av bølgelengde ved eksponering til luft (se Figur 5.11). Luminescensen blir mer og mer rødforskjøvet over tid. Dette passer godt med antagelsen om en facial isomer som transformeres til meridional, hvilket har sammenheng med at den faciale isomeren luminescerer ved kortere bølgelengde enn den meridionale.

6.2 Karakterisering av Alq_3 inkorporert i Al_2O_3

6.2.1 Fotoluminescens og degradering

Rødskiftet luminescens fra prøvene av Alq_3 dekket med Al_2O_3 kan ha sammenheng med eksponering mot H_2O under deponeringen av Al_2O_3 . Dette innebærer at Alq_3 -molekylene begynner å konverteres til meridional isomer allerede under syntesen. Luminescensen viser lik degradering som rene Alq_3 -filmprøver. Dette kommer antagelig av at Al_2O_3 -filmen ikke beskytter materialet ettersom den sprekker opp og delaminerer (se Figur 5.28). Prøven luminescerer markant dårligere der Al_2O_3 -laget har falt av, hvilket kan tyde på at Alq_3 forsvinner samtidig som Al_2O_3 gjør det og at det er bedre heft mellom Alq_3 og Al_2O_3 -laget enn mellom Alq_3 og silisiumsubstratet.

FT-IR-spektroskopi viser at filmene inneholder både Alq_3 og Al_2O_3 , i tillegg til OH-bininger som godt kan komme av adsorbert vann på overflatene i den oppsprukne strukturen. Dette kan forklare hvorfor det er mer OH-bindinger i prøvene lenger bak i kammeret der filmene har sprukket opp mer (se Figur 5.27). Lenger fremme i kammeret har ikke filmen sprukket opp like mye, men den er til gjengjeld tykkere, hvilket kan komme av ukontrollert vekst dersom forløperne møtes tidlig i kammeret.

6.2.2 Topografi

Stereomikroskopbilder viser at Al_2O_3 -filmene deponert på Alq_3 sprekker opp og flasser av (se Figur 5.31). Det etterlates et forgrenet mønster som ser ut til å følge sprekkene mellom flakene. Da det ble observert at oppsprekkingen av filmen skjer før deponeringen av Al_2O_3 er ferdig, er det en mulighet for at Al_2O_3 kan ha blitt deponert også i sprekkene og at filmen deponert her blir igjen idet de større flakene faller av. Belysning med UV-lys viser at en stor del av Alq_3 -laget forsvinner idet Al_2O_3 flasser av (se Figur 5.29), selv om det også blir noe igjen på overflaten.

AFM viser folder i Al_2O_3 -filmen som er deponert på Alq_3 (se Figur 5.35). Disse er ikke tilstede i rene Al_2O_3 -filmer. En mulig forklaring kan være at ettersom Alq_3 danner ujevne filmer vil Al_2O_3 -laget følge disse ujevnhetene. I enkelte områder dannes det bobler i Al_2O_3 filmen som dekker Alq_3 . Det kommer ikke tydelig frem fra stereomikroskopi om de er strukturer i selve filmen eller om de stikker opp av den. AFM-undersøkelser bekrefter at de stikker opp av filmen, men gir ikke entydig svar på om de er fylte eller hule. SEM-analysen bekrefter at det er hule bobler idet flere av dem har revnet. Dette vil også kunne forklare hvorfor AFM-spissen registrerte deler av boblen som mykere enn resten av filmen, da den var hul (se Figur 5.37).

SEM-analyse viser hvordan områdene der Al_2O_3 -filmen er borte inneholder lite Alq_3 (basert på mengden aluminium og karbon fra EDS) og elektronstrålen trenger for det meste ned i Si-substratet. Jevne områder og bobler består for det meste av Al_2O_3 ettersom det her er oksygen til stede sammen med mer aluminium enn for substratet. Det er også noe Alq_3 dersom man tolker karboninnholdet til å komme fra Alq_3 . I klumpene finnes betraktelig mer karbon, og noe mer aluminium. Dette er forenelig med antagelsen om at klumpene kommer av Alq_3 agglomerater som dekkes med Al_2O_3 . Disse områdene er også mørke i SEM-bildet tatt med tilbakespredte elektroner, noe som tilsier lavere atomvekt enn omgivelsene. Dette kan imidlertid også være en effekt av topografi, da færre elektroner vil kunne spres tilbake fra ujevne overflater. Antagelsen om at det er Alq_3 støttes imidlertid av EDS.

SEM viser også mikrostrukturen til agglomeratene av Alq_3 og sannsynliggjør ytterligere at det er disse agglomeratene som gir klumper i Al_2O_3 -filmen idet den deponeres. Alq_3 -agglomerater kan danne startpunktet for delamineringen av den stressede Al_2O_3 -filmen på

lignende måte som rapportert for delaminering av andre materialer belagt på Alq_3 i litteraturen [32]. Bobledannelsen beskrevet i denne artikkelen gjelder generelt for filmer belagt på Alq_3 . De skapes ved at filmen begynner å slippe substratet et sted, for eksempel ved et Alq_3 -agglomerat, og sprer seg så ut i alle tilgjengelige retninger som en sirkel. Agglomeratenes struktur ligner et nettverk som minner om den fra agglomeratene som ble funnet på rene Alq_3 -prøver (se Figur 5.40).

6.3 Uregelmessig Al_2O_3

De jevne, regelmessige filmene viste at det er fullt mulig å gro Al_2O_3 -filmer ved 85 °C, selv om IR-målinger antyder at de kan ha noe lav optisk tetthet. Dersom Alq_3 er til stede i reaktoren gir dette ukontrollert vekst av Al_2O_3 , både når Alq_3 dekkes og når det er tilsynelatende er til stede kun som forurensninger. En mulig årsak kan være at TMA kan reagere med Alq_3 som diskutert ovenfor (se kap. 6.1.3). De uregelmessige Al_2O_3 -filmene har gradienter, høyere vekstrate og mange av dem sprekker opp og ruller seg sammen til rør eller danner folder i filmen. Dette kommer mest sannsynlig av stress i filmen, og både rør og foldedannelse i Al_2O_3 er beskrevet i litteraturen som et resultat av dette [64]. At det faktisk er Alq_3 -forurensninger i filmen er ikke absolutt påvist. Fotoluminescensen passer i stor grad med den fra Alq_3 . Mange organiske og metallorganiske forbindelser er luminescente, og det er derfor ikke sikkert at luminescensen kommer av Alq_3 .

XPS-forsøk ble gjort for å undersøke om Alq_3 var til stede ved å analysere nitrogeninnholdet i overflaten (se kap. 5.1.7.3). Det ble ikke påvist mer nitrogen på overflaten enn det man kan forvente av nitrogenforurensninger i karbonlag på overflaten. Dette kan komme av fravær av Alq_3 , at Alq_3 er tilstede i så lave konsentrasjoner at det er vanskelig å påvise eller at Alq_3 er dekket av såpass mye Al_2O_3 at det ikke er detekterbart med XPS (som er en overflatefølsom teknikk). I det sistnevnte tilfellet kunne det ha vært mulig å detektere materialet dersom noe av overflaten kunne fjernes, for eksempel ved sputtring. Imidlertid ble det besluttet å ikke gjøre dette av frykt for å kontaminere instrumentet, og ettersom det ble antatt at eventuelt organisk materiale uansett ville ha blitt ødelagt av sputtringsprosessen.

IR-spektra viser god overlapp mellom topper fra ren Alq_3 med topper som ble funnet i de uregelmessige Al_2O_3 prøvene. Resultater fra GI-XRD tyder også på likheter mellom ren Alq_3 og uregelmessig Al_2O_3 , selv om diffraktogrammene er uklare. Disse analysene gjør det ikke mulig å konkludere entydig med at det er Alq_3 tilstede i uregelmessig Al_2O_3 , eller at det er

denne som påvirker veksten. De er likevel med på å sannsynliggjøre at dette kan være en mulig forklaring på fenomenet. En mulighet vil være at ureagert Hq ligger igjen i reaktoren etter deponering og reagerer med TMA under deponering av Al_2O_3 . En annen mulig mekanisme bak Alq_3 -forurensningen er at turbulens kan ta med seg Alq_3 fra eksosrøret og frem i reaksjonskammeret, der det møter på TMA og påvirker deponeringen. Det kan også sitte igjen Alq_3 på veggene i reaktoren etter tidligere deponeringer, dersom dette ikke har blitt ordentlig rengjort. Som regel renses Alq_3 lett av ved nedsenkning i HNO_3 -løsning, men ved flere anledninger har det blitt observert gult luminescerende materiale i reaksjonskammeret selv etter slik rens. Denne kan være dekket av en beskyttende oksidfilm som kan skrapes av dersom kammeret vaskes med børste for å fjerne overfladisk støv og partikler, og som dermed kan frigi Alq_3 . Vanligvis kom ukontrollert vekst av for korte rensetider mellom pulsene eller ventiler som lekker. Dette medførte imidlertid som oftest kun gradienter eller støvpartikler på overflaten, ikke film med spenninger i. Alq_3 har vist seg å diffundere ut i hele reaktoren under en lekkasje, selv om gasstrømmen er ment til å holde alt inne. Etter enkelte deponeringer av Al_2O_3 har enden av reaksjonskammeret ut mot eksosrøret (som sjelden vaskes da det ligger på vei ut av reaktoren) vist typisk Alq_3 -luminescens og –farge. Deponeringen foregår som regel under et trykk på 3-4 mbar, og ettersom turbulens vanligvis ikke har noen innvirkning på ALD-teknikken er det ikke tatt noen forhåndsregler for å forhindre dette.

I denne oppgaven var det ikke gjennomførbart å gjøre degraderingstester av de uregelmessige Al_2O_3 -pøvene fordi:

1. Det ble observert store variasjoner i bølgelengde og intensitet på samme prøve. Det ville være svært vanskelig å gjøre kontrollerte målinger av degraderingen, da det ikke vil være mulig å finne tilbake til det samme punktet på prøven som ble målt hver gang. Dette kan løses ved å sette filmen i et fast oppsett og måle den med jevne mellomrom, under forutsetning om at det ikke vil bli noen forstyrrelser av oppsettet.
2. De uregelmessige prøvene ble målt ved såpass høy intensitet på den innkommende strålingen at ren Alq_3 ville blitt ødelagt etter få minutter. Det er rimelig å forvente at dette vil ha en lignende effekt på Alq_3 i Al_2O_3 .

6.3.1 Fotoluminescens

Fotoluminescensmålingene kan tyde på at enkelte områder av noen uregelmessige Al_2O_3 -prøver inneholder en blanding av faciale og meridionale isomerer av Alq_3 . Disse spektrene kan ha flere mulige årsaker:

1. Materialet kan inneholde faciale isomerer av Alq_3 i tilstrekkelig grad til å blåforskyve spekteret. Årsaken til at disse ikke går over til meridional konfigurasjon idet prøven tas ut i luft kan forklares ved å anta at Al_2O_3 beskytter Alq_3 -materialet mot fuktighet fra atmosfæren ved å kapsle det inn i en beskyttende barriere. Dette bildet forstyrres av det faktum at store mengder H_2O er til stede under deponeringen, hvilket forventes å transformere eventuelle faciale isomerer av Alq_3 til meridionale. Da Alq_3 kun vil være eksponert for noen få pulser vann før den er dekket av Al_2O_3 , kan dette tyde på at eksponeringen mot H_2O er for kort for å transformere Alq_3 . Det er også mulig at denne transformasjonen ikke finner sted ved $85\text{ }^\circ\text{C}$. UV/VIS-målingene påviser imidlertid et fargeskifte etter eksponering mot H_2O ved denne temperaturen, men da ved eksponering for 50 etterfølgende pulser. Det er dermed ikke avgjort hvorvidt deponeringen av Al_2O_3 innebærer for kort eksponering mot vann til å gi fullstendig transformering.
2. Materialet kan inneholde produkter av reaksjoner mellom TMA og Alq_3 , for eksempel Alq_2Me . Det er sannsynlig at TMA reagerer med Alq_3 da dette er en mulig forklaring på etsingsreaksjoner (se kap. 6.1.2). Grunnet metylgruppen(e) på molekylet er det derimot usikkert hvor stabile disse produktene vil være ovenfor H_2O som også benyttes i deponeringen. Det er ikke funnet fotoluminescensmålinger av disse stoffene i litteraturen, så det er vanskelig å si med sikkerhet om luminescensen kan stamme fra disse speciene.
3. Det er en viss mulighet for at Alq_3 vil reagere med H_2O og lage produkter som Alq_2OH , eller lignende. QCM-resultater (se kap. 5.1.3.1) viser at Alq_3 ikke reagerer med H_2O i nevneverdig grad, selv ved $85\text{ }^\circ\text{C}$, noe som gjør dette mindre sannsynlig.
4. Mange organiske og metallorganiske stoffer viser fotoluminescens. Andre forurensninger eller dekomponeringsprodukter kan også inkorporeres i filmen og forårsake luminescensen.

Uten videre undersøkelser av dette, er det ikke mulig å avgjøre hva den faktiske årsaken er. Alternativ 2 og 3 kan imidlertid forkastes dersom det gjøres fotoluminescensundersøkelser av disse forbindelsene og at de viser seg å ikke luminescere i riktig intervall.

6.3.2 Topografi

Rørene på de oppsprukne filmene kommer av spenninger i filmen på samme måte som for Al_2O_3 på Alq_3 . Alq_3 kan, ved dekomponering, føre til bobledannelse i materialet den er innkapslet i. Den kan dermed også antas å danne små, spenningsskapende bobler når den er til stede i små konsentrasjoner, hvilket den vil være om den forurenses Al_2O_3 . Det er naturlig at filmen vil begynne å sprekke opp fra kanten av substratet, der det er mange ujevnheter. Etter sprekkdannelsen vil filmene kunne rulle seg opp i flak eller rør. [64]

6.4 Karakterisering av CdSe-nanopartikler og inkorporering i Al_2O_3 -tynnfilm

Nanopartiklene som ble behandlet med etanol agglomererte etter én dag i løsning. Dette står i motsetning til de ubehandlede, som ikke agglomererte selv etter flere måneder. Dette kan tyde på at etanolbehandlingen hadde en innvirkning på mengden surfaktanter rundt partiklene. TEM-bilder viser at det fortsatt var surfaktanter til stede, selv om behandlingen reduserte mengden og gav mer kontrollert ALD-deponering av Al_2O_3 på partiklene (se Figur 5.55).

6.4.1 Fotoluminescens

Fotoluminescensmålinger viser variasjon i intensitetsmaksima mellom forskjellige typer prøver (se Figur 5.50). Disse forskjellene kan forklares med utgangspunkt i tre effekter; blåforskyvning grunnet fjerning av løsemiddel, konsentrasjonsreduksjon av små partikler, og rødforskyvning grunnet agglomerering. Disse forklares i det følgende.

1. Luminescensen fra prøvene viser blåskift etter overføring av nanopartiklene til substrater og avdampning av løsemiddelet. Partiklene er opprinnelig dekket av surfaktanter og dispergert i en toluenløsning. Når løsemiddelet fjernes fra partiklene, gir dette mer definert kvanteinnesperring (eng. *quantum confinement*) for elektronene i partikkelen og dermed blåskiftet luminescens (som om partikkelen var effektivt mindre) [37].
2. Rotasjonsbelegning fører ikke til blåskift i like stor grad som ved pådrypning uten rotasjon. En mulig forklaring på dette kommer av at de små CdSe-nanopartiklene lettere vil bli ført bort av løsningen idet substratet roteres, da de er lettere å holde dispergert enn de større. Nanopartiklene pådryppes også i tre påfølgende dråper. Når neste dråpe kommer vil de små CdSe-nanopartiklene som ligger på substratet kunne

skylles av raskere enn de større partiklene, og den relative konsentrasjonen av store partikler øker. Dette fører til rødforskyvning av luminescensen i forhold til pådrypning uten rotasjon. En annen effekt av dette burde være en smalere emisjonstopp, da variasjonen i størrelse blir mindre. Dette er imidlertid ikke observert, og det kan antas at seleksjon av partikkelstørrelse fra en fordeling av partikkelstørrelse ikke er årsak til rødforskyvningen. En annen, lignende mekanisme vil kunne være at eventuelle agglomerater som dannes vil ha lettere for å holdes igjen på filmen og evt. ta opp flere partikler etter hvert som de skylles over filmen. Innvirkningen av agglomerering på luminescensen diskuteres i punkt 3 nedenfor.

3. Behandling med etanol vil fjerne en del surfaktanter, og det ville i utgangspunktet forventes enda mer definert kvanteinnesperring enn ved fjerning av kun løsningsmiddelet. Disse prøvene viser derimot mindre grad av blåskift enn de ubehandlede prøvene. Dette kan komme av at partiklene agglomererer i mye større grad enn de ubehandlede. Idet partiklene samles i agglomerater vil de ikke være så elektrisk isolert som enkeltstående partikler, hvilket fører til redusert kvanteinnesperring. Dette vil dermed kunne gi opphav til det observerte rødsiftet i forhold til partiklene som ikke ble behandlet med etanol før overføring til substrat. Når de har agglomerert vil ikke agglomeratene løse seg opp igjen uten ultralydbehandling, men mindre agglomerater og enkeltpartikler kan fortsatt skylles vekk. Agglomeratene vil bestå av individuelle CdSe-partikler med en statistisk fordeling av størrelser. Størrelsesdistribusjonen av CdSe-partikler vil dermed være tilnærmet uavhengig av agglomeratets størrelse. Selv om det er mer sannsynlig å skylle vekk små agglomerater fra substratet, har dette liten innvirkning på størrelsesdistribusjonen av CdSe-partikler etter rotasjonsbelegning i tilfellet med de etanolbehandlede partiklene¹⁴. Dette vil motvirke en eventuell effekt som nevnt i punkt nummer 2 over, og dempe rødforskyvningen som følge av rotasjonspålegning i tilfelle med de etanolbehandlede partiklene.

¹⁴ Veldig små agglomerater kan inneholde en større andel små CdSe-partikler da større CdSe-partikler vil gi en nedre begrensning av agglomeratstørrelsen. Dersom disse små agglomeratene skylles av raskere enn større agglomerater, vil dette kunne resultere i et svakt rødsift.

Etanolbehandlede prøver der mengden surfaktantener er redusert forventes å ha lavere emmisjonsintensitet fordi konsentrasjonen av nanopartikler er mye lavere, da disse har blitt tynnet ut i etanol i prosessen. Ettersom surfaktantene også bidrar til å redusere tettheten av seter der elektroner og hull kan rekombinere uten utsending av lys, vil det også kunne bidra til lavere intensitet dersom surfaktantene fjernes [37].

Rotasjonsbelagte prøver er forventet å ha lav intensitet da konsentrasjonen av nanopartikler er lavere. Dette fordi mengden har blitt spredt utover hele substratet og også utenfor kanten av dette under deponeringen, i motsetning til ved pådrypning der alt er samlet i en stor dråpe på substratet. Ulempen med pådrypning er at selv om det gir kraftigere intensitet på luminescensen, gir det også veldig ujevn konsentrasjon av nanopartiklene på overflaten (se Figur 5.51). Det dannes en stor ring med høy konsentrasjon av partikler der kanten av dråpen var før den tørket. Det vil dermed oppnås en mer uniform luminescens over hele substratet ved å rotasjonsbelegge, men grunnet den store forskjellen i luminescens ble det valgt å bruke pådrypning for å undersøke egenskapene til nanopartikler inkorporert i Al_2O_3 .

Under direkte belysning med UV-laser øker partiklenes emmisjonsintensitet de første 2 minuttene før den synker igjen, samtidig som bølgelengden til emmisjonsmaksima hele tiden blåforskyves (se Figur 5.52). Dette kan komme av en fotooksidasjon av partikkelen, der vann og oksygen fra atmosfæren reagerer med overflaten under UV-belysning. Dette vil i starten fjerne defekter i overflaten som ellers fører til rekombinering av elektroner og hull uten utsending av lys. Dette kan forklare intensitetsøkningen til luminescensen. Etter hvert som partikkelen oksideres vil det isolerende oksidlaget vokse på bekostning av resten av partikkelen, som dermed vil bli effektivt mindre. Ettersom partikkelstørrelsen minker vil båndgapet øke tilsvarende, og bølgelengden på det utsendte lyset vil bli blåskiftet. Etter hvert gir strålingen opphav til defekter inne i partikkelen som øker den ikke-luminescerende rekombinasjonen og intensiteten synker igjen [65]. Samtlige fotoluminescensmålinger av CdSe-nanopartiklene ble utført med en eksponeringstid på 2 minutter for å ta høyde for denne effekten.

6.4.2 Inkorporering i Al_2O_3

Den ukontrollerte veksten som oppstår når de ubehandlede nanopartiklene ble dekket med Al_2O_3 var fraværende for de etanolbehandlede. Dette kan indikere en sammenheng mellom mengden surfaktanter og ukontrollert vekst. Eksempelvis kan forløpere absorberes mellom

surfaktantene og reagere i overskudd med neste puls. Alternativt kan en eller flere av forløperne reagere direkte med surfaktantene. Det vil være vanskelig å avgjøre hvilken av disse, om noen, er tilfelle da de begge vil gi ukontrollert vekst i starten som vil avta raskt.

Etter å ha blitt dekket med Al_2O_3 gir prøvene luminescens med maksimum intensitet ved 500 nm (se Figur 5.56). Etter mistanke om forurensning av Al_2O_3 -filmene, ble det lagt inn en ren silisiumprøve lengst fremme i kammeret der forløperne kommer inn, i samme deponering. Da denne luminescerte enda kraftigere enn prøvene med nanopartikler, og ved samme bølgelengde, er det lite sannsynlig at luminescensen utelukkende kommer fra nanopartiklene. Dette ville forutsette at nanopartiklene diffunderer motstrøms mot fronten av kammeret under deponeringen. Dette kan ikke utelukkes ettersom det kan være turbulens i kammeret, men det vil være rimelig å anta at dette ikke vil kunne føre til en høyere andel nanopartikler på det rene substratet enn på substratene som er dekket av nanopartikler i utgangspunktet. Luminescensen har ellers mange likhetstrekk med luminescensen fra de uregelmessige Al_2O_3 -filmene, og det er nærliggende å anta at luminescensen kan ha sammenheng med dette. Dette vil også kunne forklare hvorfor det rene kontrollsubstratet luminescerer med minst like høy intensitet som substratene med nanopartikler på.

For å undersøke om nanopartiklene i det hele tatt er stabile nok under de rådende betingelsene ved deponeringen, ble silisiumsubstrater med pådryppede nanopartikler oppvarmet i vakuum og H_2O -atmosfære til 85 °C. Partiklene som hadde blitt varmet opp i kontakt med H_2O viste ikke annet signal enn en hale fra korte bølgelengder. Dette er vanlig å observere ved belysning av ikke-luminescerende filmer på silisiumsubstrat, eller sågar fra den ru baksiden til substratet, og er mest sannsynlig en optisk effekt av UV-laser mot substratet enn luminescens fra nanopartiklene.

Ved oppvarming i vakuum (uten H_2O) viste begge prøvene store områder med luminescens ved 440 nm og 475-480 nm. Det har ikke blitt funnet noen god forklaring på disse toppene. Den kunne ha kommet av veldig små nanopartikler, men det er usikkert hvorfor begge prøvene skulle gi nanopartikler i to veldefinerte størrelser. Luminescensen forandres heller ikke over tid, noe man ville forvente av en nanopartikkel som oksideres, da prøvene ble målt under belysning av UV-laser i luft. Den etanolbehandlede prøven hadde også noen områder med emisjonsmaksimum ved 595 nm. Dette er den eneste av emisjonstoppene som forandret seg over tid, hvilket den gjør på samme måte for nanopartikler som ikke har blitt

utsatt for varmebehandling. Selv om dette kan være et tegn på at ulike nanopartikler har agglommerert tettere sammen, eller at nanopartikler kan ha sintret eller smeltet sammen i større enheter, blir dette kun spekulasjoner da det er alt for mange usikkerhetsmomenter til stede med tanke på forurensninger på substratet, gjenværende etanol og surfaktanter, eller graden av vakuum som ble oppnådd under forsøket.

7 Konklusjon

Dette arbeidet har hatt som mål å undersøke Alq₃-film deponert med ALD-teknikken og CdSe-nanopartikler deponert på silisiumsubstrater, samt hver av disse for seg innkapslet i Al₂O₃ deponert med ALD-teknikken med det formål å kunne brukes som fotoluminescerende materiale til effektforbedring av solceller.

Det ble syntetisert Alq₃ med ALD-utstyr. Det har blitt vist at produktet agglomererte og dannet enten ett nettverk av små agglomerater eller mer frittstående større agglomerater avhengig av hvor raskt produktet kjøles ned etter deponering. Produktet består tilsynelatende av en betydelig andel facial isomer som transformeres til meridional i kontakt med luft eller H₂O.

Det har blitt demonstrert at degraderingen av fotoluminescensen til Alq₃-filmene over tid følger eksponentielt henfall og er avhengig av H₂O i atmosfæren for å forløpe. Intensiteten av luminescensen ble vist å avhenge av hvor fort Alq₃ kjøles ned etter deponering. Reaksjonsraten ble funnet å være $(22 \pm 3) \times 10^{-3} \text{ dag}^{-1}$ for de langsomt nedkjølte prøvene, og $(30 \pm 5) \times 10^{-3} \text{ dag}^{-1}$ for de hurtig nedkjølte prøvene.

Det har blitt demonstrert at TMA etser Alq₃-filmen, og at dette utelukker selvbegrensende vekst under de betingelser som er benyttet i oppgaven. På bakgrunn av dette har det blitt foreslått en mulig mekanisme for hvordan veksten av Alq₃ foregår, der TMA reagerer med allerede deponert Alq₃ i en ligandbyttereaksjon der Alq₃ mottar en metylgruppe fra TMA og gir fra seg en 8-quinolinatogruppe. En del av produktene damper av, men noe blir igjen til å reagere med neste Hq-puls.

Det ble deponert Al₂O₃ på Alq₃ filmer. Det ble vist at Al₂O₃ filmene sprekker opp grunnet stress og agglomerater av Alq₃ og dermed ikke egner seg til innkapsling av Alq₃ til bruk på solceller under de betingelser som ble brukt i oppgaven. Det ble også observert at Al₂O₃-deponeringer ved lave temperaturer gav ukontrollert vekst som en følge av Alq₃-forurensninger i reaktoren.

CdSe-nanopartikler ble deponert på silisiumsubstrater via pådrypning og rotasjonsbelegning og dekket med Al₂O₃ deponert ved ALD-teknikken. Ved å redusere mengden surfaktanter rundt partiklene var det mulig å dekke dem med uniforme Al₂O₃-filmer.

Det ble vist endrede optiske egenskaper til CdSe-nanopartikler ved fjerning av løsemiddel, fjerning av surfaktant og rotasjonsbelegning. Fjerning av løsemiddel gir et blåskift av luminescensen da det gir med definert kvanteinnesperringen. Fjerning av surfaktanter fører et rødsift som demper denne effekten, da partiklene agglomererer og kvanteinnesperringen blir mindre definert av dette. Rotasjonsbelegning gir et svakt rødsift av luminescensen.

Belysning av CdSe-nanopartikler med UV-laser fører til en fotooksidasjon som senker halvlederpartikkelens effektive diameter og gir blåskiftet luminescens. Intensiteten øker de første 2 minuttene da oksidasjonen fjerner defekttilstander på overflaten, men synker så da energien fra lyset induserer defekter i selve partikkelen.

Det ble gjort målinger av luminescensen fra prøvene av CdSe-nanopartiklene dekket med Al_2O_3 . Det var ikke mulig å bestemme denne tydelig pga. mulige kontamineringer av Al_2O_3 filmen.

8 Videre arbeider

Fjerning av surfaktanter fra CdSe-nanopartikler kan optimaliseres for å fjerne mest mulig surfaktanter. Dersom ALD-deponeringen av Al_2O_3 kan gjøres under mer kontrollerte forhold, der det er sikkert at filmen ikke kontamineres av andre stoffer, vil det være mulig å undersøke om innkapsling av CdSe-nanopartikler med ALD-deponert Al_2O_3 vil kunne benyttes som fotoluminescerende materiale på solceller.

For å unngå en prosess som benytter seg av H_2O , kan Alq_3 -filmen dekkes med et annet materiale, for eksempel AlN . Dette vil kreve undersøkelser av stabiliteten av Alq_3 ovenfor forløperne ved forskjellige betingelser. Den blått luminescerende fasen/isomeren vil ikke være gunstig til bruk av fotoluminescens for solceller. Det vil fortsatt kunne være mulig å transformere denne til grønt luminescerende film, ved å pulse inn H_2O og vente til det fordamper igjen før beskyttelsesfilmen legges på.

Alq_3 kan deponeres ved lavere temperatur for å få mindre diffusjon av produktet og dermed muligheten en jevnere film.

I dette arbeidet ble det funnet en korrelasjon mellom hvor raskt Alq_3 -filmene ble nedkjølt, og topografi og luminessegenskaper. Det ville være interessant å gjøre nærmere studier av dette fenomenet for å stadfeste i hvor stor grad disse egenskapene kan påvirkes av nedkjølingsraten og muligheten finne ut hva som er de bakenforliggende årsakene.

Ved å gjøre mer nøyaktige målinger av rødsiftet av luminescensen fra Alq_3 utviser når det kommer i kontakt med luft, kan det undersøkes om det er en bestemt fase som vokser på bekostning av en annen i filmen (der den ene består av en facial isomer og den andre av en meridional). Dette kan ved å lage en modell der rødsiftet forklares med en blanding av luminescensen til de to fasene og undersøke hvordan endring av intensitetene til disse over tid kan passe med rødsiftet og spekterets form for øvrig (eksempelvis burde den bli bredere når den får bidrag fra begge faser).

Massespektrometriske målinger av eksosen fra reaktoren og *in-situ* FT-IR av filmen under deponering kan gi ytterligere belysning av vekstmekanismen.

For grundigere forståelse av hvorvidt det virkelig er to forskjellige prosesser som gir skift fra hvit til gul farge av Alq_3 og som gjør den brun-orange, kan det tas jevnlig UV-VIS spektra over lang tid av de samme prøvene for å undersøke om degraderingen går ved to forskjellige rater.

Da det var vanskelig å oppnå gode XRD-resultater for å bestemme fasen av Alq_3 , hadde det vært interessant å undersøke materialet med synkrotronstråling. For å undersøke hvilken fase som dannes først i reaktoren, kunne det bli benyttet *in-situ* XRD, gjerne i kombinasjon med *in-situ* fotoluminescensmålinger.

For at Alq_3 skal bli mer attraktiv for fotoluminescens for konvensjonelle silisiumsolceller, kan emisjonsspekteret rødforskyves betraktelig ettersom båndgapet til Alq_3 ligger på om lag 2.6-2.8eV og silisium har et båndgap på 1.1eV og det optimale er å sende inn lys så nære båndgapet til silisium som mulig, naturligvis uten å gå under. I OLEDs ”dopes” Alq_3 ofte med andre organiske stoffer med lavere båndgap for å gi emisjon ved lengre bølgelengder. Typisk brukes ofte 5,6,11,12-tetraphenylnaphthacene (rubrene) for å gi gult lys og [2-(2-propyl)-6-[2-(2,3,6,7-teyrahydro-2,2,7,7-tetramethyl-1*H*,5*H*-benzo[*ij*]quinolizin-9-yl)ethenyl-4*H*-pyran-4-ylidene]propanedinitrile (DCJTb) for å gi rødt lys. Til bruk på solceller ville det være interessant å forsøke å dope Alq_3 med disse stoffene [29]. Det er imidlertid usikkert hvor bestandige disse vil være ovenfor UV-lys.

9 Referanser

1. *World Energy Outlook*. 2007, The International Energy Agency (IEA).
2. McKillop, A., *Oil: No supply side answer to the coming energy crisis*. Refocus, 2005. **6**(1): p. 50-53.
3. *Fourth Assessment Report (Topic 2)*. 2007, Intergovernmental Panel on Climate Change.
4. William Blyth, N.L., *Energy Security and Climate Change Policy Interactions*. 2004, International Energy Agency.
5. Smith, C.L., *The need for fusion*. Fusion Engineering and Design, 2005. **74**(1-4): p. 3-8.
6. Johnson, B., *Nuclear power proliferation : Problems of international control*. Energy Policy, 1977. **5**(3): p. 179-194.
7. *Survey of Energy Resources*. 2004, World Energy Council.
8. Becquerel, A.E., *Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires*. Comptes Rendus, 1839. **9**: p. 561-567.
9. Chapin, D.M., C.S. Fuller, and G.L. Pearson, *A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power*. Journal of Applied Physics, 1954. **25**(5): p. 676-677.
10. Shockley, W. and H.J. Queisser, *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*. Journal of Applied Physics, 1961. **32**(3): p. 510-519.
11. Green, M.A., *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion*. 2006, Berlin: Springer.
12. Trupke, T., M.A. Green, and P. Würfel, *Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons*. Journal of Applied Physics, 2002. **92**(3): p. 1668-1674.
13. Strümpel, C., et al., *Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency--An overview of available materials*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2007. **91**(4): p. 238-249.
14. Ritala, M., et al., *Atomic Layer Deposition of Oxide Thin Films with Metal Alkoxides as Oxygen Sources*. Science, 2000. **288**(5464): p. 319-321.
15. M. Cölle, W.B., *Thermal, structural and photophysical properties of the organic semiconductor Alq₃*. physica status solidi (a), 2004. **201**(6): p. 1095-1115.
16. Tang, C.W. and S.A. VanSlyke, *Organic electroluminescent diodes*. Applied Physics Letters, 1987. **51**(12): p. 913-915.
17. Li, H., et al., *Synthesis and characterization of tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum*. Materials Science and Engineering B, 2003. **100**(1): p. 40-46.
18. Katakura, R. and Y. Koide, *Configuration-Specific Synthesis of the Facial and Meridional Isomers of Tris(8-hydroxyquinolate)aluminum (Alq₃)*. Inorganic Chemistry, 2006. **45**(15): p. 5730-5732.
19. Ola Nilsen, H.N., Karina B. Klepper, Helmer Fjellvåg, *Molecular organic - inorganic hybrid materials by atomic layer deposition*, in *E-MRS Fall Meeting 2007, Symposium C*. 2007: Warsaw University of Technology, Poland.
20. Helmer Fjellvåg, O.N., *Activation of surfaces through gas phase reactions*, W.I.P. Organization, Editor. 2007.
21. Brinkmann, M., et al., *Correlation between Molecular Packing and Optical Properties in Different Crystalline Polymorphs and Amorphous Thin Films of mer-Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III)*. Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(21): p. 5147-5157.

22. Braun, M., et al., *A new crystalline phase of the electroluminescent material tris(8-hydroxyquinoline) aluminum exhibiting blueshifted fluorescence*. The Journal of Chemical Physics, 2001. **114**(21): p. 9625-9632.
23. Marcel, U., et al., *Characterization of isomers in aluminum tris(quinoline-8-olate) by one-dimensional [^{sup 27}]Al nuclear magnetic resonance under magic-angle spinning*. Applied Physics Letters, 2003. **83**(19): p. 4023-4025.
24. Kaji, H., et al., *Origin of the different emission wavelengths in Alq3 analyzed by solid-state NMR*. Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., 2007. **6655**(Organic Light Emitting Materials and Devices XI): p. 665504/1-665504/10.
25. Rajeswaran, M. and T.N. Blanton, *Single-crystal structure determination of a new polymorph (ϵ -Alq3) of the electroluminescence OLED (organic light-emitting diode) material, tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq3)*. Journal of Chemical Crystallography, 2005. **35**(1): p. 71-76.
26. Rajeswaran, M., et al., *Structural, thermal, and spectral characterization of the different crystalline forms of Alq3, tris(quinolin-8-olato)aluminum(III), an electroluminescent material in OLED technology*. Polyhedron, 2009. **28**(4): p. 835-843.
27. Muccini, M., et al., *Blue Luminescence of Facial Tris(quinolin-8-olato)aluminum(III) in Solution, Crystals, and Thin Films*. Advanced Materials, 2004. **16**(11): p. 861-864.
28. Hamada, Y., *The development of chelate metal complexes as an organic electroluminescent material*. Electron Devices, IEEE Transactions on, 1997. **44**(8): p. 1208-1217.
29. Aziz, H. and Z.D. Popovic, *Degradation Phenomena in Small-Molecule Organic Light-Emitting Devices*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(23): p. 4522-4532.
30. Kumar, S., V.K. Shukla, and A. Tripathi, *Ellipsometric investigations on the light induced effects on tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq3)*. Thin Solid Films, 2005. **477**(1-2): p. 240-243.
31. Papadimitrakopoulos, F., et al., *A Chemical Failure Mechanism for Aluminum(III) 8-Hydroxyquinoline Light-Emitting Devices*. Chemistry of Materials, 1996. **8**(7): p. 1363-1365.
32. Papadimitrakopoulos, F. and X.-M. Zhang, *Environmental stability of aluminum tris(8-hydroxyquinoline) (Alq3) and its implications in light emitting devices*. Synthetic Metals, 1997. **85**(1-3): p. 1221-1224.
33. Murray, C.B., et al., *Synthesis and structural characterization of II-VI semiconductor nanocrystallites (quantum dots)*. Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters, 1993. **26**(0): p. 231-233.
34. Murray, C.B., D.J. Norris, and M.G. Bawendi, *Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **115**(19): p. 8706-8715.
35. Kortan, A.R., et al., *Nucleation and growth of cadmium selenide on zinc sulfide quantum crystallite seeds, and vice versa, in inverse micelle media*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **112**(4): p. 1327-1332.
36. Erni, R. and N.D. Browning, *Quantification of the size-dependent energy gap of individual CdSe quantum dots by valence electron energy-loss spectroscopy*. Ultramicroscopy, 2007. **107**(2-3): p. 267-273.
37. Mao, H., et al., *Photoluminescence investigation of CdSe quantum dots and the surface state effect*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2005. **27**(1-2): p. 124-128.

38. Lu, C.-H., et al., *Highly luminescent CdSe nanoparticles embedded in silica thin films*. Journal of Electroceramics, 2006. **17**(1): p. 21-29.
39. Ritala, M. and M. Leskela, *Atomic layer deposition*. Handb. Thin Film Mater., 2002. **1**: p. 103-159.
40. Nilsen, O., Dr. Scient, in *Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences*. 2003, University of Oslo.
41. Suntola, T., *Atomic layer epitaxy*. Handb. Cryst. Growth, 1994. **3**(Pt. B): p. 601-3, 605-63.
42. Klepper, K.B., M.Sc, in *Kjemisk Institutt* 2005, Universitetet i Oslo: Oslo.
43. Equipment, C.E. *Spin Coating Process Theory*. [cited 2009 14.03.09]; Spin coating]. Available from: <http://www.cise.columbia.edu/clean/process/spintheory.pdf>.
44. Sauerbrey, G., *The use of quartz oscillators for weighing thin layers and for microweighing*. Z. Phys., 1959. **155**: p. 206-22.
45. Yamamoto, H. and N. Saiga, *Temperature-corrected quartz-crystal microbalance for real-time film thickness monitoring in vacuum evaporation*. Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, 1996. **35**(9A): p. 4833-4838.
46. Superborsuk, W.u., *Circular polarization schematic*. 2004.
47. FT-IR. Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/File:IR_summary_version_2.gif (23.06.2009).
48. Available from: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Loi_de_bragg.png (05.05.2009).
49. Alnes, M., M.Sc., in *Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences*. 2008, University of Oslo.
50. microscopes, A.a.f., *How an atomic force microscope works*. 2007.
51. Schematic of BSE and SE in SEM]. Available from: http://www.uio.no/studier/emner/matnat/fys/MEF3100/v07/lecture_notes/SEM1.pdf (04.05.2009)
52. Krumeich, F. *Elastic Scattering of Electrons by Atoms*. Available from: <http://www.microscopy.ethz.ch/elast.htm> (12.09.2009).
53. R.K.Wild, P.E.J.F.a., *Physical methods for materials characterisation*. 2 ed. 2003.
54. Bratvold, J.E., *Tynne filmer av nanolaminater i Fe-Ti-O-systemet*, in *Kjemisk Institutt*. 2009, Univertitetet i Oslo.
55. Soto, C., et al., *Infrared Spectroscopy of Trimethylaluminum and Dimethylaluminum chloride adsorbed on Alumina*. Chemistry of Materials, 2002. **6**(10): p. 1705-1711.
56. R. Jenkins, et al., *IUPAC - nomenclature system for x-ray spectroscopy*. X-Ray Spectrometry, 1991. **20**(3): p. 149-155.
57. Groner, M.D., et al., *Low-Temperature Al₂O₃ Atomic Layer Deposition*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(4): p. 639-645.
58. Dillon, A.C., et al., *Surface chemistry of Al₂O₃ deposition using Al(CH₃)₃ and H₂O in a binary reaction sequence*. Surface Science, 1995. **322**(1-3): p. 230-242.
59. Chen, Q.-h. and W.-g. Zhang, *Study on preparation and fluorescence characteristic of the (Al_qx)/Al₂O₃ nano colloids*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007. **309**(2): p. 531-537.
60. Van Vechten, J.A. and J.C. Phillips, *New Set of Tetrahedral Covalent Radii*. Physical Review B, 1970. **2**(6): p. 2160.
61. TGA Spectrum, Alq₃. Available from: <http://www.eray-tech.com/p-alq3.htm> (13.09.2009).

- 62. Hurley, T.J., et al., *Alkyl- and arylaluminum complexes. I. Reaction of trialkyl- and triarylaluminum with bidentate ligands*. Inorganic Chemistry, 1966. **6**(7): p. 1310-1315.
- 63. Utz, M., et al., *Ligand Exchange Dynamics in Aluminum Tris-(Quinoline-8-olate): A Solution State NMR Study*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(5): p. 1371-1375.
- 64. Cendula, P., et al., *Bending and wrinkling as competing relaxation pathways for strained free-hanging films*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 2009. **79**(8): p. 085429.
- 65. Cordero, S.R., et al., *Photo-Activated Luminescence of CdSe Quantum Dot Monolayers*. The Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(51): p. 12137-12142.